ISBN-978-9943-16-178-8

TUROBJONOV S.M., JURAEV V.N.,
ZIYADULLAEV O.E., MIRXAMITOVA D.X.

NEFT-GAZ KIMYOSI VA FIZIKASI

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O‘RTA MAXSUS
TA’LIM VAZIRLIGI

S.M. Turobjonov, D.X.Mirxamitova, V.N.Jurayev
S.E.Nurmonov, O.E.Ziyadullayev

NEFT - GAZ KIMYOSI VA FIZIKASI

O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta’lim vazirligi tomonidan oliy o‘quv yurti talabalari uchun darslik sifatida tavsiya etilgan

Toshkent
«TAFAKKUR BO‘STONI»
2014

UO‘K:547.912(075)
KBK 26.343.1
T87

Turobjonov S.
Neft-gaz kimyosi va fizikasi/ S. Turobjonov.-Toshkent: Ilm Ziyo, 2014–160.b

Taqrizchilar:
F.M.Badriddinova –texnika fanlari nomzodi, dotsent,
B.M.Abduraimov – texnika fanlari nomzodi, dotsent.

Mazkur darslikda neft va gazni qayta ishlash sanoati haqida umumiy ma’lumotlar, neft va gazning umumiy xossalari va sinflanishi, neftning paydo bo‘lishi haqidagi nazariyalar, uning fizik-kimyoviy xossalari, neft tarkibini kimyoviy va fizik-kimyoviy usullar yordamida o‘rganish, neft va neft gazlarning tarkibidagi alkanlar, neft tarkibidagi sikloalkanlar, arenlar, neftni qayta ishlashda hosil bo‘ladigan to‘yinmagan uglevodorodlar, neftning geteroatomli birikmalari, kata litik jarayonlar va katalizatorlar to‘g‘risida umumiy ma’lumotlar termokatalitik jarayonlarda uglevodorodlarni o‘rganish, neftni qayta ishlashda gidrogenlash jarayonlari haqida umumiy ma’lumotlar keltirilgan.

Ushbu darslik oliy o‘quv yurtlari talabalari uchun mo‘ljallangan bo‘lib, undan shu sohada faoliyat yuritayotgan mutaxassislar ham foydalanishlari mumkin.

UO‘K:547.912(075)
KBK 26.343.1

ISBN-978-9943-16-178-8

© «TAFAKKUR BO‘STONI»
nashriyoti,2014-y

KIRISH

Respublikamiz mustaqillikka erishgan kundan boshlab rivojlanish yo‘lida dadil qadamlar bilan oldinga intilmoqda. Bugungi kunga kelib davlatimizda makroiqtisodiy va moliyaviy barqarorlikka erishildi, ishlab chiqarishni modernizatsiya qilish va texnik qayta qurish bilan yangi sohalar yuzaga keltirilayaptiki, bu esa kelajakda iqtisodiyotni barqaror va dinamik o‘sishi uchun kerakli poydevor hisoblanmoqda hamda unga keng sharoitlar yaratilmoqda.

Davlatimiz rahbari Islom Karimov tashabbusi bilan iqtisodiyotni erkinlashtirish, uning barcha sohalarini, jumladan, neft-gaz tarmog‘ini yanada rivojlantirishga xizmat qiladigan qulay sarmoyaviy muhit yaratishga alohida e’tibor qaratilmoqda. Sohada yangi inshootlarni barpo etish, mavjudlarini zamon talablari asosida rekonstruksiya hamda modernizatsiya qilish ishlari jadal davom etmoqda. Ishlab chiqarish samaradorligini oshirish, ichki bozorda mahalliy mahsulotlar ulushini ko‘paytirish, mahalliylashtirishni kengaytirish, korxonalararo kooperatsiya aloqalarini rivojlantirish uchun qulay sharoit, imkoniyat va imtiyozlar yaratilmoqda.

Xususan, Surg‘il koni negizida bunyod etilayotgan Ustyurt gaz-kimyo majmuasi jahon neft-gaz sohasidagi eng yirik loyihalardan biridir. Janubiy koreyalik sheriklar bilan hamkorlikda amalga oshirilayotgan ushbu loyihaning umumiy qiymati 3,9 milliard AQSH dollarini tashkil etadi. Uning amalga oshirilishi yiliga 4,5 milliard kub metr tabiiy gazni qayta ishlash hisobidan 3,7 milliard kub metr gaz, 387 ming tonna polietilen, 83 ming tonna polipropilen, 102 ming tonna piroliz benzini va boshqa zarur mahsulotlar ishlab chiqarish imkonini beradi.

Hozirgi kunda Respublikamizda yoqilg‘i energiyasiga bo‘lgan talabni to‘la qondirishda “O‘zbekneftgaz” Milliy xolding kompaniyasi asosiy o‘rin tutadi. “O‘zbekneftgaz” Milliy xolding kompaniyasi tarkibiga 6 ta aksiyadorlik kompaniyasi kiradi: “O‘zgeoburg‘ineftgaz”, “O‘zneftgazqazibchiqarish”, “O‘ztransgaz”, “O‘zneftmahsulot”, “O‘zneftgazqurilishinvest”, “O‘zneftgazmash” aktsiyadorlik kompaniyalari.

I BOB. NEFT VA GAZNI QAYTA ISHLASH SANOATI HAQIDA UMUMIY MA`LUMOTLAR

Neft va tabiiy gaz faqatgina yonilg‘i bo‘lib qolmasdan, balki kimyo sanoati uchun juda muhim xomashyodir. Buyuk kimyogar olim D.I.Mendeleyev «Neftni yoqish – bu pullarni yoqish demakdir» – degan edi.

Neft va gazni qayta ishlash jarayonidan hosil bo‘lgan mahsulotlardan har xil sun’iy tolalar (kapron, neylon, viskoza, jersi va h.k.), plastmassalar, kauchuk va rezinalar, sirt - faol moddalar, mineral o‘g‘itlar, sun’iy tolalar (nitron, kashmilon), spirtlar, yog‘lar, dori - darmonlar, hattoki oqsillar ishlab chiqariladi.

Turli xildagi yonuvchi qazilma boylik turlari bo‘lgan (tabiiy energiya tashuvchilar) ko‘mir, torf, neft va tabiiy gaz insoniyatga qadim zamonlardan ma’lum.

Arxeologlar eramizdan oldingi 6–4 ming yilliklarda Efrat daryosi qirg‘oqlaridan neft qazib olinganligini va turli maqsadlarda, jumladan, dori sifatida foydalanilganini isbotlashgan. Bundan tashqari, quruvchilar Vavilon minorasi, Xitoy devoridagi g‘ishtlar orasini mustahkamlashda ham neftdan (o‘sha vaqtlarda “yer qatroni, ya’ni yer smolasi deb atalgan”) foydalanishgan. Shuningdek, neftni Efrat daryosidagi qadimgi to‘g‘on qurilishida va Semiramida osma bog‘lari qurilishida hamda asfaltlashda qo‘llaganlar. Neft qadimgi tarixda “Yunon olovi” deb nomlangan yonuvchi jismning asosiy qismi bo‘lib xizmat qilgan. Kaspiy dengizining janubiy qirg‘oqlarida, ya’ni Oksus (hozirgi Amudaryo) daryosi bo‘yida yashovchi xalqlar aholisi neftdan uylarini yoritishda foydalanganlar. Bu haqda qadimgi rim tarixchisi Plutarx (Aleksandr Makedonskiy yurishlari haqida yozgan tarixchi) ma’lumot berib ketadi.

Neft haqida Yaqin va O‘rta Sharq, G‘arbiy Yevropa va O‘rta Osiyo allomalarining asarlarida ham keltirib o‘tilgan.

Bobokalonimiz Buyuk Amir Temur armiyasida ham neftdan foydalanishgan. Qo‘shinning og‘ir artelleriya qismida ishlatiladigan, neftga bo‘ktirilgan, uzoq masofaga olovli jism otuvchi “Naftandoz” deb ataluvchi qurilma ishlatilgan.

XIII asrda sayohatchi olim Marko Polo Boku neftidan qanday foydalanishganini aytib o‘tadi. Unga ko‘ra Boku nefti yoritishda va teri kasalliklariga qarshi dori sifatida foylanilgan. XVI–XVII asrlarda neft Yevropaning ayrim mamlakatlariga, jumladan, Rossiyaning markaziy hududlariga Bokudan olib borilgan va undan tibbiyot, rassomchilikda ishlatiladigan ranglarni erituvchisi sifatida, shuningdek, harbiy maqsadlarda granatalar tayyorlashda, shamolda o‘chmaydigan chiroqlar, ovoz chiqarmasdan otiladigan qurollarning o‘zagi sifatida foydalanilgan.

Neftdan XVIII asrdan boshlab esa kerosin, XIX asrda benzin olib ishlatila boshlandi.

1.1. Dunyodagi neft zaxirasi va konlari

Hozirgi kunda dunyodagi neft zaxiralari 139,5 mlrd. tonna (208,5 mlrd tonna shartli yonilg‘i) deb baholanmoqda. Bu zaxira hozirgi kunda qazib olinayotgan hajmda qazib olinsa 40,1 yilga yetishi mumkin. Ushbu zaxiraning 66,4 %i Yaqin va O‘rta sharqda joylashgan. Bu hududlarda joylashgan neft konlari nafaqat yirik zaxiralari bilan balki noyob tarkibi yuqoriligi (1 mlrd tonnadan ko‘p) va mahsulotlar turi yuqoriligi bilan (300 mln tonnadan 1 mlrd tonnagacha) ahamiyatga ega. Ushbu mamlakatlar orasida dunyodagi barcha neft zaxiralarining chorak qismi mujassamlashgan Saudiya Arabistoni birinchi o‘rinni egallaydi. Yirik neft zaxirasiga ega davlatlardan Iroq, Eron, Quvayt va BAA bo‘lib, ularning har birida dunyoning o‘ndan bir qism neft zaxirasi mavjud. Neft zaxirasi bo‘yicha ikkinchi o‘rinni Amerika qit’asi egallaydi – 15,3 % . Venesuela, Meksika, AQSH, Argentina va Braziliya shular jumlasiga kiradi. Afrikadagi neft zaxirasi 6,3%ni tashkil qiladi. Shundan Liviya – 2,9; Nigeriya – 1,5 va Jazoir – 0,9% ga tegishli.

G‘arbiy Yevropa hududi shu paytgacha neft va gaz zaxiralariga boy emas. Lekin oxirgi 30 yil ichida shimoliy dengizning Britaniya hududida (0,5 mlrd tonna) va Norvegiya hududida (1,5 mlrd tonna) neft zaxiralari borligi aniqlangan.

Osiyo va Tinch okeani hududida Xitoy (2,35 %), Indoneziya (0,5 %), Malayziya va Astraliya (dunyodagi zaxiraning 1% miqdorida) o‘z zaxiralariga ega. Sharqiy Yevropa mamlakatlari va MDH hududi 5,8% zaxirasiga (dunyo zaxirasiga nisbatan) ega.

Hozirgi kunda jahonda 25 mingdan ortiq sanoat ahamiyatiga ega bo‘lgan neft konlari topilgan bo‘lib, shundan 29 tasi eng katta zaxiraga ega hisoblanadi (yirik konlarning ichida to‘rttasi deyarli 30 mlrd tonna zaxiraga ega bo‘lib, bu dunyo bo‘yicha 22 % ni tashkil etadi) (1-jadval).

1-jadval

Dunyoning noyob tarkibli neft konlari

(1 mlrd tonnadan ko‘p zaxiraga ega).

№	Konlar	Mamlakatlar	Boshlang‘ich zaxira, mlrd tonna
	Havar	Saudiya Arabistoni	10,2
	Burgon	Quvayt	9,9
	Bolivar	Venesuela	4,4
	Safoniya - Harji	Saudiya Arabistoni	4,1
	Rumayla	Iroq	2,7
	Axvaz	Eron	2,4
	Kirkuk	Iroq	2,2
	Marun	Eron	2,2
	Hachsaron	Eron	2,1
	Ota – Jari	Eron	1,9
	Abxayk	Eron	1,7
	Chikontechep	Meksika	1,6
	Manifa	Saudiya Arabistoni	1,5
	Latunil yas	Venesuela	1,5
	Tradxo - Bey	AQSH (Alyaska shtati)	1,4
	Xassi - Massaud	Jazoir	1,4
	Feraydun - Marjin	Eron	1,4
	Bibi - Xakimi	Eron	1,2
	Xurome	Saudiya Arabistoni	1,2
	Katif	Saudiya Arabistoni	1,2
	Bu – Xasa	BAA	1,2
	Bermudes	Meksika	1,1
	Sarir	Liviya	1,1
	Raudatayn	Eron	1
	Minas	Indoneziya	1

1-jadvalning davomi

	Shuayba	Saudiya Arabistoni	1
	Berri	Saudiya Arabistoni	1
	Ekofisk	Norvegiya	1
	Bachakero	Venesuela	1

Noyob tarkibli va yirik neft konlarning (ular dunyoda 45 ta) katta qismi O‘rta sharq va Lotin Amerikasi mamlakatlarida joylashgan.

Tarkibi kerakli neft mahsulotlariga boy bo‘lgan eng katta konlar Havar va Katta Burgon konlari hisoblanadi. Saudiya Arabistonida joylashgan Havar koni 10,2 mlrd tonna (bu MDH davlatlarining umumiy neft zaxirasidan ham ko‘proq) neft zaxirasiga ega bo‘lib, 1948-yilda ochilgan. Uning uzunligi 225 km, eni 16 dan 25 kmgacha, chuqurligi 1550–1750 m. Bir sutkada 1500 tonna neft qazib olinadi. Katta Burgon koni (Quvayt) 9,9 mlrd tonna zaxirasiga ega bo‘lib, 1938-yilda ochilgan. Chuqurligi 1700–2300 m. Sutkasiga 1500 – 2000 tonna neft qazib olinadi

Agar neft va gaz konlarining geografiyasiga qaraydigan bo‘lsak, ularning ko‘pchiligi dengizlar yoki uning atrofida joylashgan. Bugungi kunda neft va tabiiy gaz barcha 5 ta okeanning tubida, jumladan, Antarktidada ham mavjud.

Hozirgi vaqtda umumiy qazib olinayotgan neftlarning uchdan bir qismi dengiz neftlariga to‘g‘ri kelmoqda. Kelajakda bu ko‘rsatkich, ya’ni dengiz va okeanlar qa’ridan qazib olinadigan neft hamda tabiiy gaz miqdori jami qazib olinishi kerak bo‘lgan neft va gazlarning yarimiga teng bo‘ladi.

Dunyoda qidirib topilgan va hozirgi kundagi qazib olinayotgan uglevodorod xomashyosi zaxiralarining asosiy qismi beshta hududda: Fors ko‘rfazida, Marakaibo ko‘lida (Venesuela va Kolumbiyaga qaraydi), Meksika ko‘rfazi, Kaspiy va shimoliy dengizda joylashgan.

1.2. Dunyoadagi tabiiy gaz zaxirasi va konlari

Butun dunyoda tabiiy gaz zaxirasi 144,8 trln m^3 (≈ 171 mlrd tonna shartli yonilg‘i). Gaz resurslarining zaxirasi taxminan 62,8 yilga yetadi. Qidirib topilgan gaz zaxiralarining miqdori bo‘yicha Rossiya Federatsi-

yasi dunyoda birinchi o‘rinni egallaydi. Rossiya Federatsiyasidagi gaz zaxiralari dunyodagi jami tabiiy gaz zaxirasining 33 %ni tashkil etadi. Shuningdek, tabiiy gaz zaxirasining uchdan biri Yaqin va O‘rta sharq mamlakatlariga to‘g‘ri keladi, ya’ni ularda qazib olinayotgan neftlar bilan yo‘ldosh gazlar sifatida chiqadi. Eron (dunyoda 2-o‘rin – umumjahon zaxirasining 15,8% i), Abu-Dabi (4,0%), Saudiya Arabistoni (3,7%) va Quvayt (1,0%).

Osiyo – Tinch okeani hududida Indoneziya, Malayziya, Xitoy, Hindiston va Avstraliya gazga boy hisoblanadi.

Afrikada Jazoir (2,6%), Nigeriya (2,2 %) va Liviya (0,9%) mamlakatlari asosiy o‘rinni egallaydi.

Amerika kontinentida tabiiy gaz dunyo gaz zaxirasining 10,1%ini tashkil etib, AQSH – 3,2% (5-o‘rin), Venesuela –2,8%, Kanada – 1,3% va Meksika – 1,2% gaz zaxirasiga ega.

G‘arbiy Yevropada dunyo gaz zaxirasining 3,3% bor. Jumladan, Norvegiyada –1,0%, Niderlandiyada – 1,2% va Britaniyada – 0,5%ni tashkil etadi.

2-jadvalda dunyodagi eng katta tabiiy gaz zaxiralari joylashgan mamlakatlar ko‘rsatilgan. Ularning soni 11 ta bo‘lib, shundan 7 tasi Rossiya hisobiga to‘g‘ri keladi. Ular Sibirning shimoliy va qutbli hududlarida hamda Kaspiy oldi hududlarida (Astraxan va Orenburg) joylashgan. Ushbu konlardan ikkitasi Urengoy va Yamburg konlari katta ahamiyatga ega bo‘lib, ularning har birida 4 trln m^3 dan ortiq tabiiy gaz mavjud.

2-jadval

Dunyoning yirik tabiiy gaz konlari

(1 trln.m^3 dan ko‘p tabiiy gaz zaxirasi)

Konlar	Mamlakatlar	Boshlang‘ich zaxira, trln m^3
Urengoy	Rossiya	4
Yamburg	Rossiya	3,78
Shtokman	Rossiya	3
Medveje	Rossiya	1,55

2-jadvalning davomi

Harasaveysk	Rossiya	-
Zapolyarnoe	Rossiya	2,6
Astraxan	Rossiya	-
Orenburg	Rossiya	1,78
Manxandl - Xyugoton	AQSH	2
Sloxteren	Niderlandiya	1,65
Pazenun	Eron	1,4
Xassi - Rmel	Jazoir	1

Neft eksport qiluvchi davlatlar tashkiloti – NEDT (OPEK)

Neft eksport qiluvchi davlatlar tashkiloti – NEDT (OPEK) 1960-yil 10–14-sentabrda Bog‘dodda tashkil etildi. Tashkilotning birinchi tarkibi Eron, Iroq, Quvayt, Saudiya Arabistoni va Venesuela. Ushbu beshta tashkilotchilarga keyinchalik yana qo‘shildi: Qatar (1961), Indoneziya (1962 – 2008, 1 noyabr 2008-yilda OPEK dan chiqqan), Liviya (1962), Birlashgan Arab Amirligi (1967), Jazoir (1969), Nigeriya (1971), Ekvador (1973 – 1992, 2007), Gabon (1975 –1994), Angola (2007).

OPEKning birinchi qarorgohi Jenevada (Shveysariya) joylashgan bo‘lib, keyinchalik 1965-yilda 1 sentabr Venaga (Avstriya) ko‘chirilgan.

1.3. Respublikamizdagi neft va gazni qayta ishlash sanoat korxonalari, ularning rivojlanish bosqichlari

Neft, tabiiy gaz, gaz kondensatlari – hozirgi vaqtda dunyodagi asosiy energiya manbalaridan biri hisoblanadi. Vatanimizning kuch qudrati, uning tez suratlar bilan rivojlangan mamlakatlar darajasiga yetishishi neft va gaz sanoatining rivojlanishi bilan chambarchas bog‘liqdir. Shu sababli neftning tarkibini va undan olinadigan mahsulotlarning xossalarini o‘rganish katta ahamiyatga ega.

Asrimizning boshidan boshlab O‘rta Osiyo va Qozog‘iston hududlarida neft konlari topilib, ishga tushirildi. Jumladan, O‘zbekiston hududida 1900-yilda Chimyon koni ochilgan va 1901-yil sentabr oyidan

chuqurligi 287 m bo‘lgan neft qudug‘i ishga tushgan. Undan sutkasiga 130 tonna neft fontan usulida qazib olingan.

1904-yilda O‘zbekistonda (o‘sha paytda Turkiston o‘lkasi) dastlabki neft koni Farg‘ona vodiysidagi Chimyon neft koni ochildi va o‘sha yili Vannovsk (hozirgi Oltiariq shahri) temir yo‘l stansiyasi yaqinida birinchi neftni qayta ishlash zavodi ishga tushirildi.

1905-yildan neftli hududlarning egalari fransuz va amerika kapitalistlari sindikati ishtirokida o‘z maydonlarini sotish haqida kelishuv olib bordi. Shu bilan o‘lkaga chet el kapitali kirib keldi. 1906-yilda (“Turkiston qishloq xo‘jaligi” jurnali axborotiga ko‘ra) Farg‘ona vodiysida “Chimyon” aksionerlik jamiyati, “Rishton”neft va zavod sanoati hamdo‘stligi, “Bitum” Turkiston neftsanoati hamdo‘stligi, “Vladimir Alekseyev” Moskva firmasi kabi neft qidiruvchi va qazib oluvchi tashkilotlar mavjud bo‘lgan.

1907-yilda Chimyon neft qazib chiqarish va Vannovsk neftni qayta ishlash zavodini Bokuning “Aka-uka Nobellar” firmasi sotib oldi va Farg‘ona vodiysidagi asosiy neft konlarini boshqaruvchisiga aylandi. 1908-yilda Farg‘ona vodiysida Yorqo‘ton, Santo, Sel - Roxo va undan g‘arbroqda Alekseyev yerlaridagi konlari ochildi. Sel - Roxo hamda Alekseyev konlaridan chuqurligi 248 metrdan sutkasiga 7 tonna neft qazib olingan. Shuningdek, shu yili Chimyon-Vannovsk neft quvuri qurildi, neftni qayta ishlash zavodi kengaytirildi. Shu davrda rus va chet el kapitali neft qazib olish, uni qayta ishlash, neft mahsulotlarini sotishni to‘la o‘z nazoratiga oldi. «SANTO»-O‘rta Osiyo neft savdo jamiyati tashkil etildi.

1912-yilga kelib neft sanoatida Farg‘ona, Sirdaryo va Samarqand viloyatlarida 526 kishi ishlagan. 1927-yilga kelib O‘zbekistonda yangi konlarni o‘zlashtirish hisobiga neft qazib olish darajasi yiliga 22,1 ming tonnaga yetdi. 1933-yil 14-iyulda Farg‘ona viloyatining Xonobod maydonida (chuqurligi 547 m), 1934-yili 6-fevralda Surxondaryo viloyatida Xauzag (chuqurligi 158 m, sutkasiga 100 tonna neft qazib olingan) konlari o‘zlashtirilgan.

1935-yili Uchqizil maydonida qazilgan quduqdan sutkasiga 10000 m^3 suv aralash neft olindi. Neft suyuqlikning 10% ini tashkil etgan. N.P.Tuayev tomonidan 1937-yildan boshlab Kokayti maydonida tadqiqot ishlari olib borildi va 1939-yili Buxoro hududidan birinchi marta neft qazib olindi. 1940-yilda Kokayti kon sanoati tashkil etildi. 1942-yili Polvontosh va Lalmikor, 1944-yili Janubiy Olamushuq konlari ochildi va qisqa

muddatda ishga tushirildi. Oltiariq neftni qayta ishlash zavodi kengaytirildi. 1941-yili O‘zbekistonda 196 ming tonna neft qazib olingan bo‘lsa, 1945-yilga kelib 473 ming tonnaga yetdi.

1906-yilda Farg‘ona viloyatining Oltiariq tumanida dastlabki neft haydash zavodi qurilib, u davriy harakat qiluvchi bitta ikki kubali qurilmadan iborat bo‘lgan. Neft konidan qazilma boylik ot-ulov transportida tashilar edi. Neftning sifati esa termometr va areometr yordamida aniqlanlgan. Qayta ishlash natijasida olinadigan asosiy mahsulotlar chiroq kerosini va isitish mazuti edi. O‘sha zamonda keraksiz benzin zavod hududi tashqarisidagi chuqurlarda yoqib yuborilgan. 1915–1916-yillarda O‘rta Osiyoda ichki yonuv dvigateli yordamida harakatlanadigan avtomobillar paydo bo‘lgandan keyingina benzin foydali mahsulotga aylandi. Mahsulot Afg‘oniston va Xitoyga temir yo‘l va ot-ulov transportida eksport qilinar edi. 1907-yilda zavodni aka-uka Nobellar sotib olishdi va uning bosqichma-bosqich rekonstruktsiyasini boshlashdi. O‘sha yilning o‘zida Chimyion konidan zavodgacha tortilgan to‘rt dyuymli neft quvuridan foydalana boshlandi hamda rezervuar parki qurildi. 1940-yilga kelib zavod o‘z laboratoriyasiga ega bo‘ldi, texnologik jarayon sifat jihatidan yuksaldi, yillik ishlab chiqarish quvvati 176 ming tonnaga yetdi.

1958-yilda Farg‘ona neftni qayta ishlash zavodi, 1972-yilda Qashqadaryo viloyatida joylashgan Muborak shahrida, 1980-yilda esa Sho‘rtonda tabiiy gazni oltingugurtdan tozalash zavodlari ishga tushirildi.

Birinchi gaz 1953-yil Qizilqum cho‘lidagi Setalantepa konidan qazib olindi. 1962-yilda noyob Gazli koni ishga tushirilgandan keyin Buxoro – Ural va O‘rta Osiyo – Markaz transkontinental gaz quvurlari o‘tkazildi.

1.4. Respublikamiz Mustaqilligidan keyin neft va gazni qayta ishlash sanoat korxonalari

Istiqloldan keyin iqtisodiy mustaqillikka erishish uchun islohotlarning dastlabki bosqichidanoq yoqilg‘i-energetika majmuasining yuqori sur’atlar bilan rivojlanishini ta’minlash, neft va gaz ishlab chiqarish hajmlarini oshirib borish hisobiga mamlakatimizda energetika

mustaqilligiga erishish vazifasi qo‘yildi. Chunki, O‘zbekiston hududida neft sanoatiga asos solinganiga qaramasdan, biz neft mahsulotlariga bo‘lgan talabimizni ta’minlay olmay kelardik. 1980 - yillarda Respublikamizga har yili chetdan 6 million tonna atrofida neft mahsulotlari tashib kelingan. Mustaqilligimizning dastlabki yillarida valyuta tushumining asosiy manbayi hisoblangan paxta tolasining 600 ming tonnasini Rossiyaga yoqilg‘i mahsulotlariga ayirboshlashga majbur etildi.

Respublika mustaqilligidan keyin suyuq uglevodorodlarni qazib chiqarish sur’atlari sezilarli darajada o‘sdi va buning natijasida nafaqat ichki ehtiyojni qondirish, balki eksport bozorlariga mahsulotimizni taklif qilish imkoniyati tug‘ildi.

Bu borada 1992-yili O‘zbekiston Respublikasi Prezidenti I.Karimov tomonidan strategik vazifaga yechimini topish tavsiya qilindi.

Qabul qilingan qarorlar ijrosi natijasida 2002-yilda uglevodorod xomashyosi zaxiralarining o‘sish sur’ati uni qazib olishga nisbatan ancha oshib ketdi. 2000–2002-yillarda 12 ta yangi neft va gaz konlari ochildi, ulardan 5 tasi Ustyurt regionidadir.

Hozirgi kunda O‘zbekiston hududi quyidagi 5 ta neft-gaz beruvchi hududlarga bo‘linadi: Ustyurt, Buxoro, Janubiy-G‘arbiy Xisor, Surxondaryo, Farg‘ona. Bu hududlarda hozircha neft va gazni 187 dan ortiq koni ochilgan bo‘lib, ulardan 96 tasi neft-gazli, neftgazokondensatli va neft konlari, 91 tadan ortiqrog‘i gaz va gaz-kondensat konlaridir. Bu konlarning 47% ishlab chiqarishga joriy qilingan, 35% esa o‘zlashtirishga tayyorlab qo‘yilgan bo‘lib, qolganlari to‘liq o‘rganilmoqda.

Tabiiy gazni qayta ishlash bo‘yicha Muborak gazni qayta ishlash zavodi (Muborak GQIZ), “Sho‘rtanneftgaz” unitar shu’ba korxonasi (“Sho‘rtonneftgaz” UShK)ni hamda Sho‘rton gaz kimyo majmuasi faoliyat olib boradi. Muborak GQIZning asosiy jarayoni quyi haroratli separatsiyaga asoslangan bo‘lib, tabiiy gaz tarkibidan suyultirilgan gaz, gaz kondensati va oltingugurtlar ajratib oladi. Zavodda har yili 28 mlrd. m^3 dan ortiq tabiiy gaz qayta ishlanadi.

“Sho‘rtonneftgaz” USHKning qayta ishlash qurilmasi gazni seolit yordamida oltingugurtdan tozalash noyob texnologiyasiga asoslangan.

Sho‘rton GKM yiliga 4,5 mlrd. m^3 gazni qayta ishlashga, 125 ming tonna polietilen, 137 ming tonna suyultirilgan gaz, 130 ming tonna yengil kondensat hamda 4,2 mlrd. m^3 tovar gaz va 4 ming tonna oltingugurt ishlab chiqarishga mo‘ljallangan. Tozalangan tovar gaz magistral gaz-transport sistemasiga beriladi.

Rivojlanishning bu bosqichida 2016-yilda Janubiy Koreya va O‘zbekiston hamkorligida tuzilgan “UZKORCHEM” qo‘shma korxonasi tomonidan ishga tushirilishi mo‘ljallagan, Surg‘il koni negizida bunyod etilayotgan Ustyurt gaz-kimyo majmuasi jahon neft-gaz sohasidagi eng yirik loyihalardan biridir. Ushbu loyihaning umumiy qiymati 3,9 milliard AQSH dollarini tashkil etib, uning amalga oshirilishi yiliga 4,5 milliard kub metr tabiiy gazni qayta ishlash hisobidan 3,7 milliard kub metr gaz, 387 ming tonna polietilen, 83 ming tonna polipropilen, 102 ming tonna piroliz benzini va boshqa zarur mahsulotlar ishlab chiqarish imkonini beradi.

Neft va gaz kondensatini qayta ishlash, neft mahsulotlari ishlab chiqarish Respublikaning uchta yirik – Farg‘ona, Oltiariq va Buxoro neftni qayta ishlash zavodlarida amalga oshirilmoqda.

Farg‘ona neftni qayta ishlash zavodi yonilg‘i va motor hamda surkov moylari ishlab chiqarishga ixtisoslashgan bo‘lib, 30 dan ortiq texnologik qurilmalarga ega. 2000-yilda Farg‘ona neftni qayta ishlash zavodi rekonstruksiya qilinib, qayta ishga tushirildi. Bunda zavodga zamonaviy yangi gidrodesulfurlash qurilmalari qo‘yilib, mahsulot sifati keskin yaxshilandi. Farg‘ona va Oltiariq zavodlari – yoqilg‘i-moy yo‘nalishida bo‘lib, qayta ishlash quvvatlari mos holda yiliga 5,5 va 3,2 mln. tonnani tashkil qiladi. Farg‘ona NQIZ da boshqa davlatlarga eksport qilinadigan moylarning yangi turlari bo‘lmish transmissiya, motor moylari ham ishlab chiqarish yo‘lga qo‘yilgan.

Ko‘kdumaloq neft - gaz koni ochilganidan keyin Fransiyaning TEKNEP firmasi bilan hamkorlikda 1993-yildan Buxoro viloyatining Qorovulbozor tumanida Buxoro neftni qayta ishlash zavodi qurilishi boshlandi va bir yilda 2,5 mln. tonna gaz kondensatini qayta ishlash quvvatiga ega bo‘lgan 1-navbati 1997-yil avgustida ishga tushirildi. Neftni qayta ishlash zavodlarida yuqori oktanli benzin, jumladan, B-92 aviabenzini, 2009-yildan esa Boing va Earbas reaktiv dvegatellari uchun Jet A-1 aviakerosini, dizel yonilg‘isi, koks, parafin, motor moylariga prisadkalar, yengil avtomashinalar uchun mator surkov moylari (kompressor, turbina, urchuq moylari), kerosin, bitum, suyultirilgan neft gazlari (butan, texnik propan), mazut kabi 50 turdan ortiq neft mahsulotlari ishlab chiqarilmoqda.

Ushbu zavodlarda Markaziy Osiyo hududida analogi yo‘q neft mahsulotlarining keng assortimenti ishlab chiqarilib, neft mahsulotlari xalqaro standartlariga to‘la mosdir. Xususan, chiqarilayotgan dizel yoqilg‘isi eksportga yo‘naltirilgan mahsulotdir.

Mamlakatimizda ishlab turgan neft zavodlarining umumiy quvvati yiliga 11,2 mln. tonna neft va gaz kondensatini qayta ishlab berishga yetadi.

Respublikada 2002-yilda qazib olingan uglevodorod xomashyosi 65,7 mln. t (shartli yonilg‘i) dan ortiq bo‘lib, 1991-yildagidan 1,5 marta ko‘pdir.

2003-yilga kelib 49 milliard kubometr tabiiy gaz, 7,6 million tonna neft qazib chiqarildi.

1992-yilning 3-mayida O‘zbekiston Respublikasi Prezidenti Islom Karimov tomonidan «O‘zbekneftgaz» O‘zbekiston davlat neft va gaz sanoati konsernini tashkil etish to‘g‘risida” farmon imzolandi.

1992-yilning 23-dekabrida O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining «O‘zbekiston davlat neft va gaz sanoati konsernini «O‘zbekneftgaz» neft va gaz sanoati milliy korporatsiyasiga aylantirish to‘g‘risidagi farmoni chiqdi.

1998-yil 11-dekabr kuni O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining «O‘zbekneftgaz» neft va gaz sanoati milliy korporatsiyasini «O‘zbekneftgaz» milliy xolding kompaniyasiga aylantirish to‘g‘risidagi PF-2154 sonli farmoni imzolandi, O‘zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasining «O‘zbekneftgaz» milliy xolding kompaniyasini tashkil etish va uning faoliyati to‘g‘risidagi 523-sonli qarori kuchga kirdi.

“O‘zbekneftgaz” MXK O‘zbekiston Respublikasi Adliya vazirligida 1999-yil 22-aprel kuni 1202-son bilan ro‘yxatdan o‘tkazildi. Ta’sis hujjatlariga kiritilgan o‘zgartirish va qo‘shimchalar O‘zbekiston Respublikasi Adliya vazirligida 2000-yil 3-fevralda ro‘yxatga olindi.

Hozirgi kunda Respublikamizda yoqilg‘i energiyasiga bo‘lgan talabni to‘la qondirishda “O‘zbekneftegaz” Milliy xolding kompaniya (MXK) si asosiy o‘rin tutadi. “O‘zbekneftgaz” MXK uch darajali vertikal-integrallashgan boshqaruv tizimiga ega bo‘lgan xolding kompaniya bo‘lib, kompaniyaning amaldagi boshqaruv tizimi O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2006-yil 21-avgustdagi PQ-446 sonli “O‘zbekneftgaz” milliy xolding kompaniyasi faoliyatini tashkil qilishni takomillashtirish choralari to‘g‘risidagi qarori va 2008-yil 1-iyuldagi

PQ-906 sonli "O'zbekneftgaz" milliy xolding kompaniyasi ijroiya apparatining tashkiliy tuzilishiga o'zgartishlar kiritish to'g'risidagi qarori bilan tasdiqlangan.

"O'zbekneftgaz" kompaniyasi tarkibiga 6 ta aktsiyadorlik kompaniyasi kiradi: "O'zgeoburg'ineftgaz" aksiyadorlik kompaniyasi: geologik razvedka, neft va gaz burg'ulash quduqlarini razvedka-burg'ilash va ekspluatatsion burg'ilash ishlarini amalga oshiradi;

"O'zneftgazqazibchiqarish" aksiyadorlik kompaniyasi: neft va gaz konlarini o'zlashtirish, neft , gaz va gaz kondensatini qazib chiqarish, tabiiy gazni qayta ishlash ishlarini amalga oshiradi;

"O'ztransgaz" aksiyadorlik kompaniyasi: gaz yetkazib berish va yer ostida saqlash ishlarini, O'zbekiston tabiiy gazini respublika ise'molchilariga yetkazib beruvchi va respublika tashqarisiga eksport qiluvchi. shuningdek, chegaradosh davlatlar gazini tranzit qiluvchi obyektlarni boshqarish ishlarini amalga oshiradi. O'z faoliyatini yuritish uchun gaz magistral transport tizimi obyektlarini qurish va kapital ta'mirlash ishlarini olib boradi. Respublika aholisini tabiiy gaz bilan ta'minlaydi;

"O'zneftmahsulot" aksiyadorlik kompaniyasi: Respublikadagi Farg'ona, Oltiariq va Buxoro neftni qayta ishlash zavodlari mulkining 100%lik egasi bo'lib, neft va gaz kondensatini qayta ishlaydi, shuningdek, neft mahsulotlarini respublika iqtisodiyot tarmoqlari va aholisiga sotadi, neft bazalari, yuk tushirish va ortish terminallari va yoqilg'i quyish stansiyalari tarmog'iga egalik qiladi, O'zbekiston ichki bozorida neft mahsulotlarini sotish bilan shug'ullanuvchi korxonalar faoliyatini nazorat qiladi;

"O'zneftgazqurilishinvest" aksiyadorlik kompaniyasi: neft va gazni qazib chiqarish, tashish va qayta ishlash obyektlarini loyihalash, kapital qurish va obodonlashtirish ishlarini amalga oshiradi;

"O'zneftgazmash" aksiyadorlik kompaniyasi: neft-gaz va gaz-kimyo komplekslarining korxona va tashkilotlari uchun, shuningdek, respublika iqtisodiyotidagi neft va gaz tarmog'i bilan o'zaro bog'langan tarmoqlar ehtiyojlari uchun zarur mashinasozlik mahsulotlarini ishlab chiqaradi, neft va gaz tarmog'iga qarashli mashinasozlik zavodlari faoliyatini muvofiqlashtiradi.

Shuningdek, "O'zbekneftgaz" milliy xolding kompaniyasi tasarrufida O'zbekiston neft va gaz sanoati ilmiy tekshirish va loyihalash instituti

("O'zLITIneftgaz" OAJ), Neft va gaz konlari geologiyasi va razvedkasi instituti ("IGIRNIGM" OAJ), Investitsion loyihalarning amalga oshirilishini monitoring qiluvchi "NEFTGAZDEPOZIT" MCHJ, "Neftgazinvest" SHK, «O'ztashqineftgaz» OAJ, «O'zneftgazaloqa» ICHTAB SHK, Buxoro va Farg'ona shahridagi Neft va gaz sanoati kasb-hunar kollejlari, "O'zbekiston neft va gaz jurnali" kabi tuzilmalar ham mavjud bo'lib, ular o'z safida 190 dan ortiq korxonani birlashtiradi.

1.5. Neft va gaz zaxiralari, ularni qazib olish usullari

Neft va gaz konlarining zaxiralari deb, shu konlarning qatlamlarida to'plangan neft va gaz miqdoriga aytiladi. Odatda, neft va gazning to'planishi (yoki hosil bo'lishi) uzoq geologik davrlar davomida paydo bo'ladi. Shuning uchun har bir topilgan neft va gaz koni qayta tiklanmaydi, faqat ma'lum bir vaqt davomida ishlatilishi mumkin ekan. Konlarning zaxiralari har bir qatlam, agar juda katta qatlam bo'lsa, uning ma'lum bir qismi uchun hisoblanishi mumkin.

Har qanday tabiiy boylikni, shu jumladan, neft va gaz manbalarini ham aniq bilish, chamalash va qanday geometrik shaklda joylashganligini o'rganish muhim ahamiyatga ega bo'lgan vazifadir. Zaxiralarni aniq hisoblash konda izlash va qidirish natijalari asosida tayyorlanadi. Buning uchun burg'ilangan quduqlardan olingan tog' jinsi namunalari, geofizik karotaj diagrammalarini o'rganish asosida konning chegaralari, uyumning qanday joylashganligi aniqlanib, shundan so'ng zaxiralar hisoblanadi.

Ma'lumki, neft murakkab organik brikmalarning aralashmasidan iborat bo'lib, uning asosini uglevodorod birikmalari tashkil etadi. Neftning paydo bo'lishi yer qa'rida bir necha minglab, hattoki millionlab yillar uglevodorodlar 1 - turdan 2 - turga aylanishi natijasida paydo bo'lgan.

Neft yer qobig'ida 500 – 5000 m chuqurlikda joylashgan bo'lib, asosiy qismi 800 – 2500 m chuqurlikda, ba'zan undan ham chuqurroqda uchraydi. Ilgari yer yuzasiga chiqqan neftdan foydalanishgan.

Neft yer ostidan uch xil usul: fontan, kompressor (gazlift) va nasoslar yordamida olinadi.

1901-yilda rotorli usulda birinchi quduq muvaffaqiyatli burg‘ilangandan so‘ng, oradan 13 yil o‘tib 1914-yilda Xeggem va Pollard tomonidan birinchi marta burg‘ilash eritmalari haqidagi ma’lumotlar fanga kiritilgan. Ular kanat usulida Oklaxomada quduq burg‘ilanganda gilli eritma ishlatish bo‘yicha tadqiqotlar o‘tkazishgan. Ularning ishlarida 1901-yillarda Texasda birinchi neft qudug‘ini burg‘ilashda gilli burg‘ilash eritmasi qo‘llanilgani, 1913-yilgacha kanat usulida quduqlar burg‘ilanganda burg‘ilash eritmasi ishlatilmaganligini ta’kidlab o‘tishgan.

Burg‘ilash eritmalarining xossalari yuqori tezlikda burg‘ilash ishlari olib borilayotganda hamda quduqning maksimal mahsuldorligini yakunlovchi ishlar olib borilayotganda xavfsizlikni ta’minlab berishi kerak.

Burg‘ilash eritmalarini qo‘llash sezilarli xarajatlarga olib keladi, ushbu xarajatlar iqtisodiy tarafdan o‘zini oqlashi zarur. Buning uchun esa burg‘ilash eritmasini burg‘ilash jarayonida o‘zini tutishi va mavjud bo‘lgan kimyoviy reagentlar yordamida unga burg‘ilash sharoitlari talab etadigan sifatlarga javob berishi kerak.

Nazorat savollari

1. Neft-gaz kimyosi va fizikasi fani nimani o‘rganadi va uning vazifalari nimalardan iborat?

2. Neft-gazni qayta ishlash sanoati haqida qanday tushunchaga egasiz?

3. Neft va gazni qazib olishning qanday usullari mavjud?

4. Neftni qayta ishlash sanoatining taraqqiyoti haqida ma’lumot bering.

5. Respublikamizdagi neft va gazni qayta ishlash sanoat korxonalari to‘g‘risida ma’lumot bering.

II BOB. NEFT VA GAZNING UMUMIY XOSSALARI VA SINFLANISHI

2.1. Neft fraksiyalari

Ma'lumki, neft, gaz va kondensatlar har xil tuzilishga ega uglevodorodlarning murakkab aralashmalaridan iborat bo'lib, tarkibi, asosan, uglerod, vodorod birikmalaridan, shuningdek, ko'p sonli geteroorganik birikmalardan tarkib topgan.

Tabiiyki bunday aralashmani individual holda to'liq ajratib olish imkoni yo'q. Ammo bu holat neft xomashyosining texnik xarakteristikasi uchun ham, uni sanoatda qo'llashda talab etilmaydi.

Neftning muhim ko'rsatkichi – bu uning fraksion tarkibidir. Fraksion tarkib laboratoriya sharoitida haydash yo'li bilan haroratni doimiy oshirgan holda, neft qismlarini fraksiyalarga ajratib aniqlanadi. Fraksiyalar qaynash harorati bilan bir-biridan farq qilib, har bir fraksiya boshlang'ich va oxirgi qaynash harorati bilan xarakterlanadi.

Sanoatda neftni laboratoriya sharoitidagiga o'xshash doimiy harorat oshirish bilan emas balki bir marta qizdirish yo'li bilan, ya'ni rektifikatsiya usuli bilan haydab fraksiyalarga ajratib olinadi.

Rektifikatsiya usulida 350 °C gacha oddiy atmosfera bosimi ostida haydab ajratib olingan fraksiyalar – tiniq distillatlar deb nomlanadi.

Rektifikatsiya natijasida quyidagi fraksiyalar olinadi:

- uglevodorodli gazlar yoki suyultirilgan gaz (C_3–C_4);
- 30 – 195 °C – benzin fraksiyasi: aviatsiya va avtomobil benzinlari;
- 140 – 180 °C – ligroin fraksiyasi (og'ir nafta);
- 140 – 220 °C (180–240 °C) – kerosin fraksiyasi;
- 180 – 350 °C (220 – 350 °C, 220 – 350 °C) – dizel yoqilg'isi (yengil gazoyl, solyar distillati).

Tiniq distillatlar ajratib oligandan keyingi qoldiq (350 °C dan yuqori haroratda qaynovchi fraksiya) mazut deb nomlanadi. Mazut vakuumda haydaladi va quyidagi fraksiyalar olinadi:

Yoqilg‘i olish uchun:

- 350 – 500 °C – vakuum gazoyli (vakuum distillati);
- 500 °C va undan yuqori °C – vakuum qoldig‘i (gudron).

Moylar olish uchun:

- 300 – 400 °C (350 – 420 °C) – yengil moy fraksiyasi (transformator moylari);
- 400 – 450 °C (420 – 490 °C) – o‘rta moy fraksiyasi (mashina moylari);
- 450–490 °C – og‘ir moy fraksiyasi;
- 490 °C va undan yuqori °C – gudron).

Mazut va undan olinadigan fraksiyalar qoramtir fraksiya deb nomlanadi.

Ikkilamchi haydashdan olingan mahsulotlar ham 350°C gacha haydalsa huddi birlamchi haydashdagiga o‘xshab tiniq holatda bo‘ladi. 350°C va undan ortiq haroratdan oshgach, qoramtir fraksiya hosil bo‘ladi.

2.2. Neftning kimyoviy va texnologik sinflanishi

Ma’lumki, neft tuzilishi jihatdan juda murakkab tabiiy tuzilishga ega bo‘lganligi uchun, uni o‘rganish turli xil tahlillar asosida olib boriladi. Dastlab neftning genezi hamda neft saqlovchi hududning paydo bo‘lishi va uni izlab topish muammolari, so‘ngra esa qayta ishlash uchun kimyoviy tarkibini o‘rganish talab etiladi. Shu va shunga o‘xshagan savollarning yechimini izlab topishga ratsional sinflash usuli yordam beradi. Buning uchun neftni nazariy va amaliy jihatdan izohlab berish kerak bo‘ladi.

Lekin shunga qaramay bunday sinflashni yaratish juda murakkab masala bo‘lib, hozirgi vaqtgacha aniq yechimini topgani yo‘q.

Chunki u quyidagi qiyinchiliklarga ega: birinchidan, neft tarkibi, hattoki aynan bir konning ikki nuqtasidan qazib chiqarilayotgan bo‘lsada, kimyoviy tarkibi jihatdan juda ham bir - biridan farq qiladi; ikkinchidan, yer qa’rida neftning paydo bo‘lishi va bir turdan ikkinchi turga o‘tish omillari, tarkibiy o‘zgarishlarining ketma - ket tarzda o‘zgarib borishini o‘rganishda ilmiy imkoniyatlarimiz yetarli emasligi; uchinchidan neftning fizik - kimyoviy tuzilishini hamda boshqa xarakteristikalarini bir vaqtning o‘zida tahlil qilish, minimal sinflanish para-

metrlariga tayanib maksimal axborotga ega bo‘lish ancha qiyinchilik tug‘diradi.

Hozirgi vaqtgacha neftni sinflash uchun juda ko‘p urinishlar bo‘lgan, bu urinishlarning mahsuli sifatida faqat kimyoviy, biokimyoviy (genetik) va texnologik (sanoat va xomashyo) jarayonlar uchun 3 – 4 guruhga bo‘lingan.

Neftning kimyoviy sinflanishi. Turli hududlardan olinadigan neftlar, ba’zan bir hududda turli quduqlardan olinadigan neftlar o‘zlarining fizikaviy va kimyoviy xususiyatlari bilan bir - birlaridan farq qiladi.

Neftning bu xususiyatlari ularni qayta ishlashni yo‘nalishini belgilash uchun katta ahamiyatga ega. Bir xil sinfga tegishli neftlarni birga qo‘shib qayta ishlanishi tavsiya etiladi.

Kimyoviy sinflash, neftning kimyoviy tarkibi hamda uning alohida olingan fraksiyalarining tarkibi tuzilishi jihatdan har xilda ekanligiga asoslanadi.

Bu sinflanishda markazlashgan molekuladagi alifatik radikallar, naften va aromatik halqalardagi uglerod atomlar soni asos qilib olinadi va shu xususiyatlaridan kelib chiqib, neftlar 7 guruhga bo‘linadi.

AQSH da zichlik va uglevodorod tarkibining o‘zaro ta’siriga asoslangan neftlarning sinflanishi ishlab chiqilgan. Neft uchun yaxlit holda uglevodorod tarkibni aniqlashning iloji yo‘qdir, shu bois bazaviy qilib neftning ikki o‘rta fraksiyasi olingan: biri – atmosfera bosimida, 250 – 275^{0}C chegarada qaynovchi; ikkinchisi – og‘irroq, 275–300 ^{0}C haroratda, 40 mm. simob ust., qoldiq bosim (5,3 kPa) da qaynovchi.

Ushbu sinflanish bo‘yicha, agarda 250–275^{0}C fraksiyaning zichligi 0,825 ga teng yoki undan quyi bo‘lsa, neft – parafinliga; agarda 0,860 va undan yuqori bo‘lsa – naftenli neftga kiradi. 275 – 300^{0}C fraksiya uchun parafinli va naftenli neftlar zichlik chegaralari qilib mos ravishda 0,876 va undan quyi hamda 0,934 va yuqori ko‘rsatkichlar qabul qilingan. Shuningdek, bu sinflanish bo‘yicha neftlarning 7 tipi aniqlangan: parafinli; parafinli-oraliq; oraliq-parafinli; oraliq; oraliq-naftenli; naftenli-oraliq; naftenli(3-jadval).

Undan tashqari, ulardagi oltingugurt, smolalar, asfaltenlar, parafin va yengil fraksiyalar miqdori bo‘yicha 12 nimguruhlarga bo‘lingan.

3-jadval

AQSH tog‘ byurosi taklif qilgan neftning kimyoviy sinflanishi

Sinf raqami	Sinflanish nomi	Neftning yengil fraksiyasi asosi	Neftning og‘ir fraksiyasi asosi
1	Parafinli	Parafinli	Parafinli
2	Parafinli-oraliq	Parafinli	Oraliq
3	Oraliq-parafinli	Oraliq	Parafinli
4	Oraliq	Oraliq	Oraliq
5	Oraliq-naftenli	Oraliq	Naftenli
6	Naftenli-oraliq	Naftenli	Oraliq
7	Naftenli	Naftenli	Naftenli

Grozniy neftni ilmiy-tadqiqot instituti tomonidan original sinflanish taklif etilgan bo‘lib, u neftning kimyoviy tarkibini o‘zida ifoda etgan. Ushbu sinflanishga asos qilib neft tarkibidagi qaysidir uglevodorod sinfini yoki bir necha sinflarining afzalroq miqdori olingan. Neftlar quyidagicha farqladi: parafinli; parafin-naftenli; naftenli; parafin-naften-aromatikli, naften-aromatikli, aromatikli.

Sinflanishning fizik-kimyoviy parametrlari sifatida quyidagilar qabul qilingan:

zichlik: juda yengil neftlar $\left(\rho_4^{20} \le 0,8\right)$; yengil $\left(\rho_4^{20} \le 0,8-0,84\right)$; $\left(\rho_4^{20} \le 0,84-0,88\right)$; og‘ir $\left(\rho_4^{20} \le 0,88-0,92\right)$ va o‘ta og‘ir $\left(\rho_4^{20}>0,92\right)$.

360 ^{0}C gacha bo‘lgan tiniq fraksiyalar miqdori: quyi miqdorli (25% (gacha), o‘rta (25–50%), yuqori (50–75%) va o‘ta yuqori (75–100%);

oltingugurt miqdori: kam oltingugurtli (oltingugurtni miqdori 0,05%); o‘rta oltingugurtli (0,5–1,0%); oltingugurtli (1–3%) va yuqori oltingugurtli (>3%);

smolasimon-asfalten moddalar miqdori: kam smolali (10% gacha asfalto-smolali); smolali (10–20%) va yuqori smolali (20–35%);

qattiq parafinning miqdori: kam parafinli (5% gacha parafin); parafinli (5–10%) va yuqori parafinli (10% dan ortiq).

Neftning texnologik sinflanishi. Texnologik sinflash juda katta amaliy ahamiyatga ega bo‘lib, neftning asosi sifatida uning

ko‘rsatkichlari olinadi. Bunda neft u yoki bu neft mahsulotlari olish uchun xomashyo bo‘lib xizmat qiladi. Bu sinflanishning eng asosiy bosh tavsiyasi; u yoki bu neftni qayta ishlashda o‘ta ratsional sxemani tanlab olish hamda olingan mahsulotlarning sifatini tahlil qilishdan iborat.

Bu texnologik sinflanishga, asosan, neft 3 ta sinfga (I, II, III) bo‘linib o‘rganiladi. Masalan, oltingugurtning miqdorini neftda va neft mahsulotlarida alohida holda o‘rganiladi. Tiniq rangli neft mahsulotlari (T_1, T_2, T_3) ga fraksiya bo‘yicha bo‘linadi, ya’ni bunda harorat 350 °C gacha ekanligi inobatga olinadi. Neft moylari – (M_1, M_2, M_3, M_4) to‘rt guruhga; qovushqoqlik indeksi bo‘yicha ba’zaviy moylar (I_1, I_2) ikki guruhga, parafinli moylar 3 xil tipga – (P_1, P_2, P_3) kiradi.

Texnologik sinflanish, odatda, amaliy maqsadlarni ko‘zlaydi va qayta ishlash korxonasi xarakterini belgilaydi. Uning asosida neftni qayta ishlash texnologiyasida, u yoki bu moddalar assortimentini olishda texnologik jarayon parametrlari tanlanadi.

Davlat standart raqami 1967-yildan 1980-yilgacha – ГОСТ 912-66 bo‘lgan, 1980-yildan to shu kungacha – ГОСТ 38.1197-80 bo‘lgan Rossiyada qabul qilingan texnologik sinflanish bo‘yicha neftlarda 5 ta sinflanish qabul qilingan:

- oltingugurtning miqdori (neft sinfi);
- 350 °C gacha bo‘lgan tiniq fraksiyalarning miqdori (neft tipi);
- bazaviy moylarning potensial miqdori (neft guruhi);
- qovushqoqlik indeksi bo‘yicha moylarning sifati (neft nimguruhi);
- qattiq parafinlarning miqdori (neft ko‘rinishi).

Ushbu xususiyatlardan kelib chiqib, 4,5,6,7,8- jadvallarda texnologik sinflanish me’yorlari qabul qilingan.

4-jadval

Neftdagi oltingugurtning miqdori bo‘yicha texnologik sinflanish

Neft sinfi	Oltingugurt miqdori, %			
	neftda	**benzin (180 °C) dan boshlab**	**aviatsion kerosin (120–240 °C) da**	**dizel yoqilg‘isi (240–350 °C) da**
Kam oltingugurtli	≤0,5	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,2
Oltingugurtli	0,51-2,0	≤ 0,1	≤ 0,25	≤ 1,0
Yuqori oltingugurtli	> 2,0	> 0,1	> 0,25	> 1,0

5-jadval

Neft tipiga ko‘ra sinflanish

Neft tipi	350 °C gacha fraksiyalarning miqdori, %
Yengil	≥ 55,0
O‘rta	45-54,9
Og‘ir	< 45

6-jadval

Neft guruhiga ko‘ra sinflanish

Neft guruhi	Bazaviy moylarning potensial miqdori, %	
	neftga nisbatan	mazut (350^0C fraksiya) ga
1	> 25	> 45
2	15–24,9	45
3	15–24,9	30–44,9
4	< 15	< 30

7-jadval

Neft nimguruhiga ko‘ra sinflanish

Neft nimguruhi	Moylarning qovushqoqlik indeksi
1	> 95
2	90–95
3	85–90
4	< 85

8-jadval

Neft ko‘rinishiga ko‘ra sinflanish

Neft ko‘rinishi	Parafin miqdori, %	Deparafinizatsiya bo‘yicha talablar	
		talab qilinmaydi	talab qilinadi
1 (kam parafinli)	£ 1,5	Reaktiv va dizel yoqilg‘isi hamda distillat bazaviy moylarini olish uchun	-

8-jadvalning davomi

2 (parafinli)	1,51–6,0	Reaktiv va yozgi dizel yoqilg‘ilarini olish uchun	Qishki dizel yoqilg‘isi va distillat bazaviy moylarini olish uchun
3 (yuqori parafinli)	> 6,0	-	Reaktiv va dizel yoqilg‘i, distillat bazaviy moylarini olish uchun

Yuqoridagi jadvallarda keltirilgan me’yorlardan ko‘rinib turibdiki, oltingugurt va parafinlarni miqdori bo‘yicha talablar faqat neftning sifatiga emas, balki eng ko‘p qo‘llaniladigan yoqilg‘ilar va bazaviy moylarning sifatiga ham tegishlidir. Shuningdek, distillatlarga qo‘yilgan talablar ham neftni qaysi sinfga yoki ko‘rinishga kiritish uchun hal qiluvchi omil bo‘lib hisoblanadi. Masalan, neftda 0,48% oltingugurt bo‘lsada, 120–240 °C fraksiyasida 0,15% oltingugurt bo‘lsa, neft 2-sinfga kiritiladi, yoki aksincha, neftdagi oltingugurt 0,6% miqdorda bo‘lsa va barcha distillatlar ham uning miqdori birinchi sinf me’yorida bo‘lsa, bu turdagi neftlar 1-sinfga kiritiladi.

Mazkur sinflanish bo‘yicha neft shifri 5 xonali shifrlar bilan yozilib, raqamlar nuqtalar bilan ajratiladi. Masalan, 1.2.2.1.3 – kam oltingugurtli, tiniq distillatlarining miqdori o‘rtacha, yuqori indeksli moylari yetarli yuqori miqdorda va yuqori miqdordagi parafinli neft; 3.2.3.4.1 – yuqori oltingugurtli, tiniq distillatlari o‘rtacha miqdorli, quyi sifatli moylari quyi miqdorda va parafinlari kam miqdorli neft.

Neftning shifri – uni qayta ishlash yo‘nalishini (yoqilg‘iga yoki moyga), texnologik jarayonlar majmuasini (oltingugurtdan tozalash, deparafinizatsiya) va oxirgi mahsulotlar assortimentini belgilab beradi.

Neft yoqilg‘ilari va mahsulotlari

Neftdan olinadigan asosiy yoqilg‘ilarga quyidagilar kiradi:

• uglevodorodli gaz yoqilg‘ilari – tabiiy gaz (C_1–C_2) yoki suyultirilgan gaz (C_3–C_4);

• benzinlar (30–180 yoki 30–195 °C – fraksiya) – aviatsion va avtomobil ;

• aviatsion kerosinlar (140–230 yoki 190–315 °C – fraksiya);

• traktor kerosini (100–300 °C – fraksiya);

• dizel yoqilg‘ilar (150–320 yoki 180–360 °C);

• gazoturbina yoqilg‘ilari – statsionar va transport gazoturbina qurilmalari uchun;

• maishiy pech yoqilg‘ilari – maishiy komunal pechlar uchun;

• bug‘ qozoni yoqilg‘ilari – energoqurilmalar, metallurgiya, kimyoviy sanoat va boshqalar, o‘txona va pechlari uchun;

• neft koksi (agarda u energoqurilmada qo‘llanilsa).

Uglevodorodli gaz yoqilg‘ilari. Uglevodorodli gaz yoqilg‘ilarini olish uchun xomashyo tabiiy gaz yoki suyultirilgan neft gazidir.

Tabiiy gaz. Qazib olingan tabiiy gaz avvalo tozalanib, quritiladi va gaz magistrallari orqali xalq xo‘jaligining iste’molchilariga jo‘natiladi. Tabiiy gaz, asosan, kommunal - maishiy gaz sifatida (maishiy gaz plitalarida, texnologik pechlar (qandolatchilik mahsulotlarini pishirish, iste’mol mollarini quritish va shu kabilar) va issiqlik energetikasida, metallurgiya sanoatida va shunga o‘xshash boshqa sohalarda o‘txona gazi sifatida qo‘llaniladi. Tabiiy gaz motor yoqilg‘isi sifatida ham foydalanilib, ular maxsus kompressorli gaz quyish stansiyalarida 20 MPa gacha siqilgan holda ishlatiladi.

Suyultirilgan neft gazi – gazkondensat va neft gazlarini yoki qayta ishlash korxonasida ikkilamchi uglevodorodli gazlarni fraksiyalarga ajratish jarayonidan olinadigan propan-butan fraksiyasidir. Suyultirilgan neft gazi o‘txona va motor yoqilg‘isi sifatida qo‘llaniladi.

Benzinlar. Neftni qayta ishlash sanoatida, asosan, yer va havo transportlari uchun avtomobil va aviatsion benzinlar ishlab chiqariladi.

Avtomobil benzinlari. Avtomobil benzinlari asosan 4 markada ishlab chiqariladi – A-72, A-76, Ai-93 va Ai-98 (2005-yildan Ai-80 ham ishlab chiqariladi). A-72, A-76 motor usuli bo‘yicha va Ai-80, Ai-93 va Ai-98 izlanish usuli («i» harfi bilan belgilanadi) bo‘yicha oktan sonini ko‘rsatadi.

Aviatsiya benzinlari. Aviatsiya benzinlari, asosan, kichik parrakli samolyotlar va vertolyotlar uchun mo‘ljallangan bo‘lib, 4 markada – B-100/130, B-95/130, B-91/115 va B-70 ishlab chiqariladi

Reaktiv yoqilg‘ilar (aviatsion kerosinlar). Bu yoqilg‘ilar turbokompressorli reaktiv dvigatelli samolyotlar va vertolyotlar uchun mo‘ljallangan bo‘lib, ularning sifatiga qat’iy talablar qo‘yiladi. Masalan, tez harakatdagi havo oqimida qurum hosil qilmay yonishi,

har qanday sharoitda ham dvigatelni ishonchli o‘t oldirishini ta’minlashi va maksimal talab etilgan yonish issiqligiga ega bo‘lishi lozim. Bu yoqilg‘ilarning kimyoviy tarkibida naften va izoparafin uglevodorodlarning miqdori ko‘proq bo‘ladi.

Dizel yoqilg‘ilari – yer usti va suv transporti uchun motor yoqilg‘isi hisoblanib, neftni qayta ishlashda 28–30% gacha ishlab chiqariladi. Ular siqish oqibatida alangalanuvchi ichki yonuv dvigatellari uchun qo‘llaniladi va mos ravishda ma’lum talablar (yuqori setan soni, yaxshi bug‘lanuvchanlik va boshqalar) qo‘yiladi.

Gazoturbina yoqilg‘ilari – kompressorlar, elektr stansiyalar va suv kemalari gazoturbina yoqilg‘i qurilmalari uchun mo‘ljallangan.

Bu yoqilg‘ilar neftni to‘g‘ridan - to‘g‘ri haydab olingan distillatidan (200–400 °C) bir komponentli va 500 °C gacha qaynovchi ikkilamchi distillatlardan iborat aralashmali, ko‘p komponentli holatlarida ishlab chiqariladi

Pech maishiy yoqilg‘ilari maishiy (kommunal) isitish pechlari uchun mo‘ljallangan bo‘lib, ular neftning birlamchi distillatini (180–360 °C) katalitik kreking, kokslash, gidrokreking va boshqa jarayonlarning ikkilamchi fraksiya mahsulotlari bilan kompaundirlash yo‘li bilan ishlab chiqariladi.

Bug‘ qozoni yoqilg‘ilari ishlab chiqarish hajmi eng ko‘p yoqilg‘i hisoblanib, yonuv dvigatellariga mo‘ljallanmagan. Ular issiqlik elektr stansiyalari, neftni qayta ishlash, metallurgiya, og‘ir yuk kemalarining energoqurilmalari va ayrim texnologik pechlar uchun qo‘llaniladi.

Bug‘ qozoni yoqilg‘ilari ko‘p komponentli bo‘lib, u mazut, neftni birlamchi distillatsiyasi qoldig‘i yoki gudron (500 °C dan yuqori fraksiya) hamda kreking jarayoni qoldiqlaridir. Ularning tarkibiga qo‘shiladigan kam qovushqoqli komponentlar sifatida katalitik va termik kreking og‘ir gazoyllari (350 – 450 °C), moy ishlab chiqarish ekstraktlari va shunga o‘xshash tarkibli mahsulotlar kiradi.

Neft moylari qo‘shimchalardan tozalangan neftning yuqori haroratda qaynovchi qovushqoq fraksiyasi bo‘lib, asosan, mashina va mexanizmlarni suyuqlik yordamida moylash uchun hamda boshqa sanoat maqsadlarida foydalaniladi.

Neftdan olinadigan moylarning umumiy miqdori ko‘p emas. U neftni qayta ishlash hajmining 1,5–2,0% ini tashkil etib, ularni olish

yoqilg‘i olishga nisbatan ko‘p energiya talab qilish bilan birga olish texnologiyasi ham murakkabdir.

Neft moylari turkumiga bevosita neftni qayta ishlab tegishli fraksiyasidan olinadigan bazaviy moylar, ekspluatatsion ko‘rsatkichlarini yaxshilash uchun prisadkalar qo‘shib olingan moylar, bir necha bosqichdan iborat bo‘lgan individual organik birikmalardan organik sintez yordamida olingan sintetik moylar kiradi.

Qattiq neft mahsulotlariga moy olishda ajratib olinadigan parafinlar, serezinlar va mumlar hamda neftning og‘ir fraksiyalaridan termokimyoviy qayta ishlash jarayonlaridan olinadigan bitum, koks mahsulotlar kiradi.

Parafinlar – moy fraksiyasini deparafinlash jarayonidan ajratib olingan gachlarni moysizlantirish yo‘li bilan olinib, selektiv tozalashdan o‘tgan mahsulotdir.

Serezinlar va mumlar – oddiy sharoitda qattiq modda bo‘lib, asosan yuqorimolekulyar izoalkan (C_{35}–C_{55}) lar va n-alkanlar hamda uglerod atomi C_{35}–C_{55} gacha bo‘lgan yon uzun zanjirli naften-aromatik uglevodorodlar aralashmasidan iborat bo‘lgan moddalardir.

Neft mumlari – oddiy sharoitda qattiq moddalar bo‘lib, tarkibida 40 dan 70% (mass.) gacha izoalkanlar va siklik uglevodorodlarni saqlaydi.

Vazelinlar – serezin bilan aralashmasi yoki petrolatumni moy bilan (suyultirish) aralashmasi holida ishlab chiqariladi. Qo‘llanilish sohasi va tozalik darajasi bo‘yicha tibbiyot vazelini va kondensator vazelinlari mavjud.

Bitumlar – qattiq va yarim qattiq holatda bo‘lgan neft mahsuloti bo‘lib, asfalten, smola va moyning kolloid aralashmasidir. Ular neftni birlamchi haydash mahsuloti – gudrondan olinadi.

Neft kokslarining asosiy element tarkibi uglerod (90–97%), vodorod (2–7%), oltingugurt (0,8–5%)dan iborat bo‘lib, u asfaltenlar, smolalar va kondensirlangan yuqori molekulyar aromatik uglevodorodlarning termik parchalanishidan hosil qilinadi.

Neft yoqilg‘ilarining xalqaro sinflanishi (standart ISO 8216-86) mavjud bo‘lib, unga ko‘ra yoqilg‘ilar sinfi F (Fuel) harfi bilan belgilanib, so‘ng esa ko‘rinishi mos holdagi harf bilan ifodalanadi:

G – gaz holatdagi yoqilg‘ilar (C_1–C_2);

L – yoqilg‘i sifatida ishlatiluvchi suyultirilgan gazlar (C_3–C_4);

D – distillat yoqilg‘ilar (benzindan gazoturbina yoqilg‘ilarigacha);
R – qoldiq yoqilg‘ilar (bug‘ qozoni);
S – yoqilg‘i kabi ishlatiluvchi neft koksi.
Yoqilg‘ilar qo‘llanilish sohasi bo‘yicha quyidagicha markalanadi:
S – statsionar dvigatellar uchun yoqilg‘i;
M – dengiz dvigatellari yoqilg‘isi.

Nazorat savollari

1.Neft fraksiyalarini ayting
2.Neftning kimyoviy va texnologi sinflanishi nima?
3.Neft yoqilg ‘ilari va mahsulotlari haqida ma ' bering.
4.Qattiq neft mahsulotlariga nimalar kiradi?
5. Parufinlar vazelinlar, bitumlar qanday olinadi?

III BOB. NEFTNING PAYDO BO‘LISHI HAQIDAGI NAZARIYALAR

O‘tgan davrlar mobaynida neft va gazning hosil bo‘lishi haqida juda ko‘p ilmiy faraz va nazariyalar mavjud bo‘lib, bu muammo yechimini topish XVII asrdan boshlab, shu bugunga qadar davom etib kelmoqda. Olimlar tadqiqotlarga ko‘ra nazariyalar ikki guruhga bo‘lingan:

1. Noorganik nazariya.
2. Organik nazariya.

3.1. Neft va gaz hosil bo‘lishining noorganik gipotezalari

Neft va gazning hosil bo‘lishidagi noorganik gipoteza XIX asr davomida Gumbolt, M. Bertollo (1866-y), A. Biasson (1866-y), S. Kloei (1878-y) va boshqalar tomonidan joriy qilindi. Ular laboratoriya tadqiqotlari natijasida noorganik sintez jarayonida uglevodorodlarning hosil bo‘lishi asosida ushbu gipotezalarini taklif etdilar.

1877-yilda D.I. Mendeleyev «Karbid gipoteza» sini (“Kimyo asoslari” kitobida) tushuntirib berdi. D.I. Mendeleyevning gipotezasiga ko‘ra yer qa’ri bo‘ylab ketgan yoriqlardan yer markaziga qarab atmosfera suvlari sizib boradi va metall karbidlari bilan kimyoviy reaksiyaga kirishadi. Natijada suv uglerod bilan ta’sirlashib, to‘yingan va to‘yinmagan uglevodorodlar hosil bo‘ladi. Shuningdek, uglevodorodlar yoriqlar bo‘ylab tepaga siljiydi va sharoit bo‘lgan joyda neft qatlami ko‘rinishida hosil bo‘ladi.

Keyinchalik neft gazning chuqurlik bo‘yicha hosil bo‘lishining boshqa variantlari ham taklif etildi. Neft va gazning hosil bo‘lishidagi noorganik gipotezaning 1889-yilda rus olimi V.D.Sokolov boshqa ko‘rinishini taklif etdi. Unga ko‘ra kosmik bo‘shliqda kometadagi mavjud uglerod va uglevodorod gazlarining vodorod bilan o‘zaro ta’siri natijasida, keyinchalik ular yer sayyorasi paydo bo‘lishi bilan hosil bo‘lgan degan g‘oyani ilgari suradi.

Bu gipotezani keyinchalik P.N.Kropotkin (1985-yil) rivojlantirdi. Uning fikricha yerning mantiya qismidan ajralib chiqqan gazlar natijasida uglevodorodlar ko‘rinishida litosferaning cho‘kindi qatlamiga tushadi.

Hozirgi zamon qarashlari bo‘yicha yer qa’ri va yuqori mantiya ikki geosfera: yuqori–oksisfera (chuqurligi bir necha km) va ostki reduktosfera (chuqurligi 150 km gacha)ga bo‘linadi. Mantiya qismidan ajralib chiqqan gaz fazani asosan vodorod, metan va boshqa uglevodorodlar, shuningdek, H_2O, CO_2 va H_2S ko‘p miqdordagi azot va geliy tashkil etib, bu gazlar yoriqlar bo‘yicha yuqori qatlamlarga o‘tadi. Bu gazlar ma’lum qatlamlarda ushlanib qoladi va, asosan, cho‘kindi tog‘ jinslari orasida hamda neft, gaz va kondensatni olish manbayi bo‘lib xizmat qiladi.

Uglevodorodlarning to‘planishi va hosil bo‘lish mexanizmini N.A.Kudryavtsev boshqacha talqin qiladi: Yer sayyorasi paydo bo‘lishi arafasida uglevodorod bulutlaridan tarkib topgan bo‘lib, yuqori harorat ta’sirida uglevodorod radikallari va vodorodga parchalanadi. Litosferaning yuqori qismiga ko‘tarilib, nisbatan past haroratlarda bosqichma-bosqich bu radikallar va vodorodlar o‘zaro birlashib, neft, gaz va kondensat to‘plamlarini hosil qiladi. N.A. Kudryavtsev fikriga ko‘ra, neft va gaz H_2, CO, CO_2, CH_4 va boshqa oddiy uglerodli birikmalar aralashmalarining ($CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ ko‘rinishidagi) reaksiyasi natijasida hosil bo‘ladi. Barcha organik birikmalar uglerod va vodorodga parchalanib, $CH^{\cdot}$, $CH^{\cdot}_2$, $CH^{\cdot}_3$ radikallarini paydo qiladi, keyinchalik magmadan chiqqandan so‘ng yer yuzasining ustki qatlamlarida kimyoviy sintez va polimerlanish jarayonlari ta’sirida neft uglevodorodlari hosil bo‘ladi. V.B.Porfirev (1966–1967-yillar) neft uglevodorodlari magmada deyarli o‘zgarmaydi, balki yer qatlami yuzasiga yuqori harorat va juda yuqori bosimda chiqadi deb fikrlaydi.

So‘nggi yillarda neft-gazning hosil bo‘lishidagi abiogen gipotezaning tug‘ilishi natijasida sayyoralar va koinotni o‘rganish hamda geologiya sohalaridagi ulkan yutuqlarga erishildi. Spektral kuzatishlar natijasiga ko‘ra, Yupiter, Saturn, Neptun sayyoralari atmosferasida metan va ammiak topilgan. Ba’zi olimlar (Spinrada va L.Trefton (1964-yil)) tadqiqotlari natijasida, Yupiter atmosferasi bulutlarining ustki qismi 1% metan va ammiak, 3% neon, 36% geliy, 60% vodoroddan tarkib topganligi aniqlandi.

N.S.Beskrovniyning ilmiy qarashlari bo‘yicha neft va gaz hosil bo‘lishining noorganik farazi quyidagicha:

1. Koinot jismlarida uglerodli birikmalar qatorida uglevodorodning

bo‘lishi, ya’ni Yupiter va Titan atmosferalarida C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_8, HCN, borligi aniqlandi. Shu va shunga o‘xshash uglerodli moddalar sayyoralar o‘rtasidagi changsimon bulutlarda ham bor deb taxmin qilish mumkin. Shuningdek, meteoritlarda uglerodli hamda metanli flyuid aralashmalari uchraydi.

2. Yerning mantiya qismidan kelib chiqqan magmatik mahsulotlar va tog‘ jinslarida uglerodli birikmalarning bo‘lishi, ya’ni issiqda gazsizlanish mahsulotlari: kimberlitlar va ularning minerallari olmos, olivin, granit va boshqalar, peridotitlar, toleitli bazaltlar va boshqa ishqorli jinslarda, yosh va qadimgi vulqonlarning gidrotermal suyuqliklarida H_2, CO, spirt, CH_4 va ayrim murakkab uglevodorodlarning mavjudligi.

3. 1300 – 1500°C haroratda yerning mantiyasidagi kislorodning uchuvchanligi pasayadi va bu holatda metanning qandaydir miqdorda bo‘lishi ehtimoli bor.

4. Neft va gaz manbalari, asosan, litosfera plitalarining 6 –10 km va undan chuqurroq bo‘lgan chuqur cho‘kindi havzalarida joylashgan bo‘lib, rivojlanishning orogen va rift bosqichlarida yuzaga keladi hamda seysmoaktiv geodinamik mintaqalar bilan chegaralanadi. Bu esa neft-gaz havzalarining graben va chuqur yer yoriqlari bilan genetik bog‘liqligini ko‘rsatadi.

5. Neft va gaz havzalarining chekkalarida kam miqdorda uglevodorodlarning polimetallar, simob, uran va boshqalar bilan mavjudligi; havzalar ichidagi neftda esa V, Ni, Fe, Cu, Mo, Co, Mn, Zn, Cr, Hg, As, Sb va boshqa metallarning ko‘p miqdorda uchrashi, neft va metallorganik uglevodorodli moddalar manbayining umumiyligi bilan izohlash mumkin.

6. E’tiborlisi shundaki, neft va gaz manbalari yirik va ma’lum bir hududlarda notekis joylashgan. Buning asosiy sababi ularning bir joyda o‘rnashganligi yoki vertikal yo‘nalishlarda yuqoriga harakatlanishidadir. Yer qobig‘ida aniqlangan 600 dan ortiq cho‘kindi havzasidan 400 tasi chuqur burg‘ilash orqali o‘rganib chiqilgan, shundan 240 tasi samarali havza bo‘lmagan. Sanoat miqyosidagi 160 ta neft va gaz havzalaridan 29 ta havza dunyodagi jami neft va gaz manbalarining 89% ini (Arabiston va Eron konlari 49,7% ni) tashkil qiladi, 24 ta havza – 6,28% va 110 ta havza 4,72% ini tashkil etadi. Bu shundan dalolat beradiki, dunyodagi neftning 80%i 37 o‘ta katta (> 0,8 mlrd. m^3) va 300 katta konlarda joylashgan.

N.S.Beskrovniyning ilmiy qarashlaridan ko‘rinib turibdiki, neftning noorganik yo‘l bilan hosil bo‘lishining ma’lum asoslari mavjud. Hozirgacha metan, ayrim oddiy uglevodorodlar, shuningdek, murakkab tarkibli uglevodorodlarning neftli sistemasini, azotli, oltingugurtli, kislorodli va metallorganik birikmalarini noorganik sintez orqali olishning nazariy va tajribaviy asoslari aniqlanmagan.

3.2. Neft va gazning paydo bo‘lishining organik nazariyasi

Neft va gazning hosil bo‘lishining organik nazariyasiga ko‘ra, neft biosferadagi organik moddalarning qayta o‘zgarishidan hosil bo‘lgan mahsulot deb hisoblanadi. Ya’ni tirik organizmlar halok bo‘lgandan so‘ng ulardan hosil bo‘ladigan mahsulotlar molekulyar tuzilishi bilan neft hamda neft mahsulotlari o‘rtasida o‘zaro o‘xshashlik hamda bog‘liqlik bor. Umuman neft uglevodorodlarining tarkibida azot, oltingugurt va metalloorganik birikmalar tutgan molekulyar tuzilishli va tarkibli ma’lum bir xususiyatlarga ega bo‘lgan organik birikmalar borligi ma’lum bo‘ldi va organik moddalarning molekulyar tuzilishi bilan genetik o‘xshashligi borligi isbotlanib, bu o‘z navbatida neftning noorganik sintez yo‘li bilan hosil bo‘lmasligini ko‘rsatdi.

Neft va organik moddalar uchun umumiy bo‘lgan xususiyatlardan biri bu ularning optik faolligidir. Neftning optik faolligi sabab tarkibida triterpan va steran tipidagi uglevodorodlar mavjudligi bo‘lib, dengiz suv o‘tlari, bakteriyalarda uchraydigan molekulasida to‘rtta geksanaften halqalar tutgan gopan ($C_{27}H_{46}$) misol bo‘la oladi.

Nemis olimlari G.Gefer va K.Engler 1888-yilda laboratoriya usulida jonsiz hayvon qoldiqlaridan neft olish mumkinligini isbotlaganlar. Bunda olimlar 400 °C va 10 atmosfera bosimida seld balig‘i yog‘idan har xil neft mahsulotlariga o‘xshash moddalar va gaz olishga erishganlar.

1919-yilda rus olimi akademik N.D.Zelinskiy shunga o‘xshash tajribani amalga oshirgan va o‘simlik qoldig‘idan neft tarkibiga o‘xshash mahsulotlarni olgan.

Neftning organik moddalardan hosil bo‘lishini bildiruvchi yana bir xususiyatlardan biri, unda son-sanoqsiz biorganik moddalarga xos molekulyar strukturalar saqlanib qolgan xemofossillar (molekulyar qazilmalar)ning mavjudligidir. Hozirda neft tarkibida xemofossillar miqdori 30–40% gacha yetishi mumkin deb hisoblanmoqda.

Neftning yana bir muhim biogen belgilaridan biri, tirik moddalar xususiyatiga ega bo‘lgan izoprenoid uglevodorodlar (fitan va pristanlar) dan tarkib topganligidir. Pristan moddasi hayvonlar tanasida uchraydi. Barcha uglevodorodlar sun’iy sintez yordamida olinishi mumkin. Ammo ularning sintezi tabiiy sharoitlarda ham sodir bo‘ladi. $C_{20}H_{42}$ uglevodorodi nazariy jihatdan 366319 izomerli stukturaga ega, ammo neftda ko‘p miqdorda ulardan faqat biri – fitan qatnashadi.

Neftning tabiiy hosil bo‘lishi uzoq davom etadigan murakkab jarayon bo‘lib, bu jarayonning sodir bo‘lishi uchun ko‘l, daryolar o‘zani, dengiz va okean havzalari qulay hisoblanadi. Ma’lumki, dengiz va okean o‘zining o‘simlik va hayvonot olamiga ega. Neft va gaz hosil bo‘lishida okean va dengizlarning mikroorganizmlari, ya’ni planktonlar muhim ahamiyatga ega. Quruqlikdagi organik materiallar oksidlanishi natijasida torf va ko‘mirga aylanishi mumkin.

So‘nggi yillarda har xil havzalarda bajarilgan tadqiqotlar neft va gazning organik yo‘l bilan hosil bo‘lganligini tasdiqlaydi.

Protokatagenez mintaqasi (platformalarning 1,5 – 2 km gacha bo‘lgan qismi) da boshlang‘ich jins yotqiziqlari cho‘kishining boshida jinslardagi tarqoq organik moddalar qisman o‘zgaradi, ya’ni undan kislorod chiqib ketadi va tarqoq organik moddalar tarkibida neftli uglevodorodlar soni oshadi. Tarqoq organik moddalarda o‘zgarishi bilan dastlab neftning past molekulali uglevodorodlar paydo bo‘lmaydi. Ular faqat termodestruksiya jarayoni rivojlanishi natijasida keyinchalik hosil bo‘ladi. Organik moddalarning gaz fazasida CO_2 ko‘p uchraydi, qisman metan qatnashadi va bu bosqichda neft uglevodorodi hosil bo‘lmaydi. Boshlag‘ich jinslarning 2000 – 3000 metrga cho‘kishi, haroratning 150 – 170 °C gacha ko‘tarilishi (mezokatagenetik bosqich boshlanishi) bilan organik moddalar destruksiyasi sodir bo‘ladi. Neft uglevodorodlari to‘plana boshlaydi hamda neft hosil bo‘lishining asosiy fazasi yuzaga keladi. Kichik molekulalali neftning asosiy massasi va past molekulali uglevodorodlar hosil bo‘ladi. Boshlang‘ich jinslardan uglevodorodlar chiqib ketadi, neft hosil bo‘lish fazasi oxiriga yetib, tarqoq organik moddalar boshqa neft yarata olmaydi. Konlarga tarqoq organik moddalarning kelishi va to‘planishida neft paydo bo‘ladi. Boshlag‘ich jins qatlamlarining 3500 – 4000 metrgacha yanada cho‘kishi va haroratning 170 °C dan oshishi, katagenezda gaz

hosil bo‘lishini yuzaga keltiradi. Tarqoq organik moddalarning yuqori haroratli destruktsiyasi metanning ko‘p miqdorda to‘planishiga olib keladi. Boshlang‘ich jinslarning keyinchalik 6000–7000 metr va undan chuqurga cho‘kishi apokatagenez mintaqasi tushib qolgan qoldiq tarqoq organik moddalar boy jinslardagi uglevodorodlarning to‘liq ajralib chiqishini ta’minlaydi. Metanning to‘planishi davom etadi, ammo hosil bo‘lish tezligi pasayadi. Katagenez jarayonida tarqoq organik moddalarga boy bo‘lgan boshlang‘ich jinslarda neft va gaz hosil bo‘lish bosqichini, havzalardagi neft va gazning paydo bo‘lgan vaqtini aniqlash mumkin. Shuningdek, neft va gaz to‘planayotgan mintaqalarni bashorat qilish, yer qobig‘idagi neft va gaz manbalarining miqdorini aniqlash mumkin bo‘ladi.

I.M. Gubkinning ilmiy ishlari asosida A.A. Bakirov 1955-yil litosferada neft va gazning hosil bo‘lish jarayoni quyidagi bosqichlardan iborat ekanligini ko‘rsatdi:

- organik moddalar yig‘ilishi;
- kimyoviy reaksiya natijasida uglevodorodlarning hosil bo‘lishi;
- uglevodorodlarning ko‘chishi;
- uglevodorodlarning yig‘ilishi;
- uglevodorod to‘plamlarining saqlanishi;
- uglevodorod to‘plamlarning buzilishi yoki taqsimlanishi.

Yuqorida keltirilgan bosqichlar, bir-biriga bog‘liq ichki va tashqi quvvat manbalari ta’sirida hamda shu muhitdagi o‘ziga xos sharoitda sodir bo‘ladi.

Nazorat savollari

1. Neftning ilmiy va texnologik klassifikatsiyasini tavsiflang.
2. Neftning paydo bo‘lishi haqidagi qanday nazariyalarni bilasiz?
3. Anorganik va organik nazariyalarni mohiyatini tushuntiring.

IV BOB. NEFTNING FIZIK - KIMYOVIY XOSSALARI

Neft va neft mahsulotlari turli tarkibli, murakkab strukturaga ega moddalardan, har xil geteroatomli organik birikmalardan iborat aralashma bo‘lganligi uchun, bunday murakkab aralashmalarni bir-biridan ajratib olib, tahlil qilish ko‘p vaqt talab qiladi. Shuning uchun neft va neft mahsulotlari xomashyosi sifatini aniqlashda ko‘pincha texnik analiz ko‘rsatkichlaridan foydalaniladi. Neft va uning fraksiyalari va oxirgi neft mahsulotlarining fizik-kimyoviy xossalariga ularning fizik xossalari va kimyoviy tarkibini xarakterlovchi ko‘rsatkichlar kiradi.

Neft va neft mahsulotlarining xossalarini o‘rganishda bir necha usullardan foydalaniladi:

1) kimyoviy – analitik kimyoning klassik usullaridan;

2) fizikaviy – bunda quyidagi xossalari aniqlanadi: zichligi (solishtirma og‘irligi), qovushqoqligi, erish harorati, qotish va qaynash harorati, yonish issiqligi, molekulyar massasi va boshqa shartli ko‘rsatkichlaridan;

3) fizik-kimyoviy – potensiometrik titrlash, kolorimetriya, nefelometriya, spektroskopiya, refraktometriya, xromatografiya;

4) maxsus usullar – motor yoqilg‘ilarining oktan va setan sonlarini aniqlash, yoqilg‘i va moy mahsulotlarining kimyoviy turg‘unligi, korrozion faolligi, chaqnash va o‘z - o‘zidan alangalanish haroratlarini aniqlash va boshqalar.

4.1. Neft va neft mahsulotlarining zichligi

Zichlik (solishtirma og‘irlik) – modda massasining uning hajmiga nisbatidir. Zichlikning xalqaro birligi (SI) – kg/m^3.

Neftlar va ular tor fraksiyalarining zichligini absolut va nisbiy kattaliklarda ifodalash qabul qilingan.

Absolut zichlik – normal harorat (20 °C) da birlik hajmning massasi bo‘lib, kg/m^3 yoki g/sm^3 da o‘lchanadi.

Nisbiy zichlik – o‘lchamsiz kattalik bo‘lib, ma’lum haroratlardagi neft mahsuloti zichligini suvning zichligiga nisbati bilan ifodalanadi:

$$\rho_{t_S}^{t_N} = \frac{\rho_N^{t_N}}{\rho_S^{t_S}}$$

bunda:

$\rho_{t_S}^{t_N}$ – nisbiy zichlik;

$\rho_N^{t_N} - t_N$ haroratdagi neft mahsulotining zichligi, kg/m^3 (g/sm^3);

$\rho_S^{t_S} - t_S$ haroratdagi suvning zichligi, kg/m^3 (g/sm^3).

Uglevodorodli gazlar uchun 20 °C haroratdagi gaz zichligining o‘sha haroratdagi havo zichligiga nisbati nisbiy zichlik deb qabul qilinadi va quyidagicha ifodalanadi:

$$\rho_{20_g}^{20} = \frac{\rho_g^{20}}{\rho_{(x)}^{20}}.$$

O‘zbekiston Respublikasida $t_n = 20$ °C va $t_s = 4$ °C qabul qilingan, shu sababli nisbiy zichlik ρ_4^{20} deb belgilanadi. Bu holatda absolut (g/sm^3 da) va nisbiy zichliklar miqdoran bir xil qiymatga ega, chunki suvning 4 °C dagi zichligi 1 ga tengdir.

Chet elda masalan, AQSH va Angliyada t_n va t_s qiymatlari 15,6 °C (60 °F) qabul qilingan va shuning uchun nisbiy zichlikni ρ_{15}^{15} deb belgilash qabul qilingan. Zichliklar o‘zaro quyidagi munosabat bilan bog‘langan:

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + \frac{0,0035}{\rho_4^{20}}.$$

C het el ilmiy adabiyotlarida neft mahsulotlarining zichlik o‘lchovi sifatida graduslarda o‘lchanuvchi ARI keng qo‘llaniladi. U ρ_{15}^{15} bilan quyidagicha bog‘langan:

$$ARI = \frac{141,5}{\rho_{15}^{15}} - 131,5 .$$

Neft va uning kichik fraksiyalari zichligi (g/sm^{3}da) ning haroratga bog'liqligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\rho^t = \rho^{20} - \alpha(t - 20),$$

bunda: ρ^t va ρ^{20} – mos ravishda berilgan harorat t dagi va 20 °C dagi zichliklar, g/sm^3;

α – harorat koeffitsiyenti;

α ning qiymati ρ^{20} ga chiziqli bog'langan va u quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\alpha = 0,000903 - 0,00132\ (\rho^{20} - 0,7).$$

Neft mahsulotlari bug'larining zichligi normal sharoitda bir mol modda bug'larining nisbiy hajmi kattaligining teskari qiymat deb qabul qilingan ($M_{o'r.}$/22,4) va normal sharoitdan farqli bo'lganda quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$g_b = 11,8\ M_{o'r.} P/T,$$

bunda: $M_{o'r.}$ – neft mahsulotining o'rtacha molyar massasi;

P – bosim, atm.;

T – absolut harorat, K.

Zichlikni aniqlashda piknometrik va areometrik usullardan foydalaniladi.

4.2. Neftning molekulyar massasi

Molekulyar massa – neft va neft mahsulotlarining muhim ko'rsatkichlaridan biridir. Bu ko'rsatkich neftning u yoki bu fraksiyalarining tarkibiga kiruvchi moddalarning o'rtacha molekulyar massa qiymatini belgilab beradi va neftdagi mahsulotlarning tarkibi haqida xulosa chiqarishga imkon beradi. Molekulyar massa neftni qayta ishlash zavodlaridagi uskunalar hisobi uchun muhim ahamiyatga ega. Molekulyar massasi moddalarning qaynash haroratlari bilan bog'liq bo'lib, u neftning molekulyar refraksiyani aniqlashda va neft fraksiyalari kimyoviy tarkibining strukturaviy tuzilishlarini xarakterlashga imkon beradi.

Molekulyar massasi bir necha usullar bilan aniqlanadi: krioskopik, ebulioskopik va ayrim vaqtlarda osmik usullar bilan aniqlanadi. Bundan

Nisbiy zichlik – o‘lchamsiz kattalik bo‘lib, ma’lum haroratlardagi neft mahsuloti zichligini suvning zichligiga nisbati bilan ifodalanadi:

$$\rho_{t_S}^{t_N} = \frac{\rho_N^{t_N}}{\rho_S^{t_S}}$$

bunda:

$\rho_{t_S}^{t_N}$ – nisbiy zichlik;

$\rho_N^{t_N}$ – t_N haroratdagi neft mahsulotining zichligi, kg/m^3 (g/sm^3);

$\rho_S^{t_S}$ – t_S haroratdagi suvning zichligi, kg/m^3 (g/sm^3).

Uglevodorodli gazlar uchun 20 °C haroratdagi gaz zichligining o‘sha haroratdagi havo zichligiga nisbati nisbiy zichlik deb qabul qilinadi va quyidagicha ifodalanadi:

$$\rho_{20_g}^{20} = \frac{\rho_g^{20}}{\rho_{(x)}^{20}}.$$

O‘zbekiston Respublikasida $t_n = 20$ °C va $t_s = 4$ °C qabul qilingan, shu sababli nisbiy zichlik ρ_4^{20} deb belgilanadi. Bu holatda absolut (g/sm^3 da) va nisbiy zichliklar miqdoran bir xil qiymatga ega, chunki suvning 4 °C dagi zichligi 1 ga tengdir.

Chet elda masalan, AQSH va Angliyada t_n va t_s qiymatlari 15,6 °C (60 °F) qabul qilingan va shuning uchun nisbiy zichlikni ρ_{15}^{15} deb belgilash qabul qilingan. Zichliklar o‘zaro quyidagi munosabat bilan bog‘langan:

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + \frac{0,0035}{\rho_4^{20}}.$$

C het el ilmiy adabiyotlarida neft mahsulotlarining zichlik o‘lchovi sifatida graduslarda o‘lchanuvchi ARI keng qo‘llaniladi. U ρ_{15}^{15} bilan quyidagicha bog‘langan:

$$ARI = \frac{141,5}{\rho_{15}^{15}} - 131,5 .$$

Neft va uning kichik fraksiyalari zichligi (g/sm^{3}da) ning haroratga bog‘liqligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\rho^{t} = \rho^{20} - \alpha(t-20),$$

bunda: ρ^{t} va ρ^{20} – mos ravishda berilgan harorat t dagi va 20 °C dagi zichliklar, g/sm^3;

α – harorat koeffitsiyenti;

α ning qiymati ρ^{20} ga chiziqli bog‘langan va u quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\alpha = 0,000903 - 0,00132\,(\rho^{20} - 0,7).$$

Neft mahsulotlari bug‘larining zichligi normal sharoitda bir mol modda bug‘larining nisbiy hajmi kattaligining teskari qiymat deb qabul qilingan ($M_{o'r.}$/22,4) va normal sharoitdan farqli bo‘lganda quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$g_b = 11,8\, M_{o'r.} P/T,$$

bunda: $M_{o'r.}$ – neft mahsulotining o‘rtacha molyar massasi;

P – bosim, atm.;

T – absolut harorat, K.

Zichlikni aniqlashda piknometrik va areometrik usullardan foydalaniladi.

4.2. Neftning molekulyar massasi

Molekulyar massa – neft va neft mahsulotlarining muhim ko‘rsatkichlaridan biridir. Bu ko‘rsatkich neftning u yoki bu fraksiyalarining tarkibiga kiruvchi moddalarning o‘rtacha molekulyar massa qiymatini belgilab beradi va neftdagi mahsulotlarning tarkibi haqida xulosa chiqarishga imkon beradi. Molekulyar massa neftni qayta ishlash zavodlaridagi uskunalar hisobi uchun muhim ahamiyatga ega. Molekulyar massasi moddalarning qaynash haroratlari bilan bog‘liq bo‘lib, u neftning molekulyar refraksiyani aniqlashda va neft fraksiyalari kimyoviy tarkibining strukturaviy tuzilishlarini xarakterlashga imkon beradi.

Molekulyar massasi bir necha usullar bilan aniqlanadi: krioskopik, ebulioskopik va ayrim vaqtlarda osmik usullar bilan aniqlanadi. Bundan

tashqari, ushbu hisoblash usullariga yaqin bo‘lgan bir qancha usullar mavjud bo‘lib, ulardan eng ko‘p tarqalgani B.P.Voinovning empirik formulasidir.

$$M_{o'r} = a + bt_{o'r} + ct^2_{o'r},$$

bunda

a,b,c – parafin, naften va aromatik uglevodorodlarga taalluqli doimiy son;

$t_{o'r.}$ – neft mahsulotlarining o‘rtacha qaynash harorati bo‘lib, jadvallardan yoki nomogrammalardan olinadi.

Alkanlar uchun bu formula quyidagi ko‘rinishda bo‘ladi:

$$M_{o'r} = 60 + 0{,}3t_{o'r} + 0{,}001t^2_{o'r}$$

Sikloalkanlar uchun:

$$M_{o'r} = (7K - 21{,}5) + (0{,}76 - 0{,}4K) \cdot t_{o'r} + (0{,}0003K - 0{,}00245) \cdot t^2_{o'r}$$

K – xarakterlovchi omil, odatda, 10–12,5 miqdorda bo‘ladi.

Molekulyar massaning qaynash harorati va nur sindirish ko‘rsatkichi bilan bog‘liqligini quyidagi formula orqali ifodalash mumkin:

$$\lg M = 1{,}939436 + 0{,}0019764t_{qayn.} + \lg\left(2{,}1500 - n_D^2\right),$$

bunda

t_{qayn} – fraksiyaning o‘rtacha qaynash harorati.

Ushbu hisoblash tenglamalari orqali aniq natijalar olishga erishish mumkin.

4.3. Qovushqoqlik

Qovushqoqlik – suyuqlik (gaz)ning bir qismini ikkinchi qismiga nisbatan harakat qilayotgan vaqtda hosil bo‘ladigan qarshilikdir.

Qovushqoqlik uch xil bo‘ladi: dinamik, kinematik va shartli qovushqoqlik.

Dinamik qovushqoqlikning xalqaro miqiyosidagi birligi deb bir sekunddagi Paskal (Pa/s) qabul qilingan. Bu suyuqlikning 1 m^2 ga teng ikki qatlamining bir biriga nisbatan 1 m/s tezlikda qo‘yilgan 1 N kuch ta’sirida 1 m ga surilganida sodir bo‘lgan qarshilikka tengdir. Dinamik qovushqoqlikka teskari birlik moddaning oquvchanligi deyiladi.

Dinamik qovushqoqlik (Pa·s da) quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$h_t = K(G–G_0)/N,$$

bunda:

$K = (h_0N_k)/(G_u – G_o)$ – viskozimetr doimiysi;

h_t va h_0 – t - haroratda sinalayotgan neft mahsuloti va 0°C dagi kalibrlash moyining mos ravishdagi dinamik qovushqoqligi;

N va N_k – mos ravishda sinalayotgan mahsulot va kalibrlash moyidagi silindrning bir sekunddagi aylanishlari soni;

G va G_k mos mahsulotlardagi N va N_k aylanish sonli silindrlarning aylantiruvchi ikki yuklar yig‘indisi, N;

G_0 – asbobning ishqalanish kuchi, N.

Ideal suyuqliklar uchun Nyuton tomonidan belgilangan qonun bo‘yicha. ichki ishqalanishni yengish uchun sarflangan kuch quyidagiga teng:

$$F=h(D_n/D_h)S·0,1,$$

bunda, F – kuch, N;

S – o‘zaro suriluvchi va tegib turuvchi suyuqlik qatlamlari yuzasi, m^2;

D_n – qatlamlarning surilish tezliklari farqi, m/s;

D_h – surilgan qatlamlar orasidagi masofa, m;

h – dinamik qovushqoqlik koeffitsiyenti (uning ko‘pincha dinamik qovushqoqlik deb atadi) deb nom olgan koeffitsiyent.

Kinematik qovushqoqlik deb dinamik qovushqoqlikni aniqlayotgan haroratdagi moddaning zichligiga nisbatiga aytiladi, birligi m^2/s.

Neftni qayta ishlashda, asosan, kinematik qovushqoqlik (m^2/s yoki mm^2/s) qo‘llaniladi:

$$g = h/r,$$

Berilgan t – haroratdagi kinematik qovushqoqlik g_t quyidagi formula bilan aniqlanadi (mm^2/s da):

$$g_t = st,$$

bunda: s – viskozimetr doimiysi, mm^2/s^2;

t – neft mahsulotini M_1 belgidan M_2 gacha oqib tushish vaqti, s.

Dinamik qovushqoqlik topilgan kinematik qiymat bo‘yicha hisoblanadi.

Qovushqoqligi yuqori bo‘lgan og‘ir neft mahsulotlarining qovushqoqligini aniqlash murakkab bo‘lib, ularni suyuqlik kapillyar yordamida emas, balki nasadka (N) ning kalibrlangan teshigi oqizish orqali tushirib aniqlash mumkin.

Shu yo‘l bilan aniqlangan qovushqoqlik shartli qovushqoqlik (ShQ) deb ataladi va *t* haroratdagi 200 ml berilgan neft mahsulotining oqib tushish vaqtini 20 ^{0}C haroratda shuncha distillangan suvning oqib tushish vaqtiga nisbati bilan ifodalanadi:

$$ShQ_t = \frac{\tau_t^N}{\tau_{20}^S},$$

bunda: ShQ_t – *t* haroratdagi neft mahsulotining shartli qovushqoqligi, shartli graduslarda;

τ_t^N – *t* - haroratli 200 ml neft mahsulotining oqib tushish vaqti, s;

τ_{20}^S – 20 °C li 200 ml distillangan suvning oqib tushish vaqti (viskozimetrning suvli miqdori), s.

Shartli qovushqoqlik ShQ_t bo‘yicha g_t ni taxminiy baholash uchun quyidagi munosabatdan foydalanish mumkin:

$$g_t = 7{,}4\ ShQ_t\ (mm^2/s).$$

Uchinchi standart usul kolloidli yoki kristall tuzilishli fazaviy o‘tishlarga molik qovushqoqligi yuqori bo‘lgan neft mahsulotlarining qovushqoqligini aniqlash uchun qo‘llaniladi. Shartli qovushqoqlikni o‘lchashda rotatsion viskozimetrdan foydalaniladi.

Qovushqoqlikning haroratga bog‘liqligini hisoblash. Qovushqoqlikning haroratga bog‘liqligi Valter formulasi orqali hisoblanadi:

$$(100\gamma_t + a)^{T^B} = K.$$

U ikki qayta logarifmlab quyidagi ko‘rinishga olib kelinadi:

$$lglg(100g_t + a) = A - VlgT,$$

bunda: $a = 0{,}6$; A va V – konstantalar bo‘lib, egri chiziqning egilish darajasini aniqlab beruvchi berilgan modda doimiy kattaliklari (ushbu

holda logarifmik koordinatalarda, qovushqoqlikni haroratga bog‘liq o‘zgarishi, to‘g‘ri chiziq).

Neftdan olingan surkov moylarining ekspluatatsiyasida qovushqoqlikning haroratga bog‘liqligi kam bo‘lishi katta ahamiyatga ega, chunki keng haroratlar oralig‘ida moylarni moylash xususiyatini (dvigatel ishga tushirilayotganda harorat 30 dan 40 °C, dvigatel ishlanayotganda esa 150 – 180 °C bo‘lishi mumkin) oshiradi. Ya’ni $(K = (h_0 N_k)/(G_u - G_o))$ – formulaga asosan surkov moylari uchun V koeffitsiyent qanchalik quyi bo‘lsa, moyning sifati shunchalik yuqori bo‘ladi.

4.4. Chaqnash, alangalanish va o‘z - o‘zidan alangalanish harorati

Neft mahsulotini bug‘lariga chetdan alanga olib kelinganda havodagi kislorod bilan yonuvchi aralashma hosil qiladigan haroratning chaqnash harorati deyiladi. Bu alanga qisqa muddatda yonib, keyin o‘chadi.

Modda bug‘larining ma’lum miqdordagi konsentratsiyasigina havodagi kislorod bilan birga o‘t oluvchi aralashma hosil qiladi. Shu sababli moddaning konsentratsiyatsini yuqori va pastki chegaralari birligi qabul qilingan.

Aralashmada modda bug‘larining konsentratsiyasi me’yoridan ko‘p bo‘lsa, kislorod yetishmasligi sababli, aralashma o‘t olmaydi. Buni modda bug‘larining yuqori konsentratsiyasi deb ataladi.

Agar modda bug‘larining miqdori me`yoridan kam bo‘lsa, undan hosil bo‘lgan alanga kuchsiz bo‘lib, atrofga tarqalmaydi. Buni aralashmaning pastki konsentratsiyasi deyiladi.

Bu birlik katta ahamiyatga ega bo‘lib, neft mahsulotlarining bug‘lari havodagi kislorod bilan portlovchi aralashma hosil etish xavfining oldini olish uchun qo‘llanma hisoblanadi.

O‘t olish haroratini aniqlayotganimizda aralashma yonib, shu zahotiyoq alanga o‘chadi. Agarda neft mahsulotining qizdirishni davom ettirib, harorat ko‘tarilib borishi bilan chetdan alanga olib kelinganda modda bug‘lari havo aralashmasi bilan alanga berib, biroz vaqt bemalol yonib tursa, shu harorat moddaning alangalanish harorati deyiladi.

Agar neft mahsulotining qizdirishni davom ettirilsa, ma'lum haroratda havo bilan qo'shilib, chetdan alanga olib kelmasa ham, alanga olib ketadi. Bu nuqtani o'z - o'zidan alangalanish harorati deyiladi.

Alangalanish harorati o't olish haroratiga nisbatan bir necha o'n gradus yuqoridir.

Kerosin, dizel yoqilg'isi, surkov moylari, mazut va boshqa og'ir neft mahsulotlarining o't olish haroratlari aniqlanayotganda, ularning pastki chegarasini asos deb olinadi. Benzinlarning bug'larini bosimi oddiy haroratda yuqori bo'lganligi sababli, ularni analiz qilinayotganda o't olishning yuqori chegarasi asos qilib olinadi. Shu sababli birinchi holda o't olish haroratlarini aniqlash uchun neft mahsulotlari isitiladi, ikkinchisida esa benzin sovitiladi.

Odatdagidek moddaning o't olish harorati, uni aniqlayotgan priborning tuzilishi va aniqlashni qanday sharoitda olib borilishiga bog'liqdir. Bundan tashqari, mazkur ko'rsatkichga atmosfera bosimi va havoning namligi sezilarli darajada ta'sir ko'rsatadi.

Moddaning o't olish harorati uning harorati bilan bog'liqdir. Sodda moddalar uchun:

$$T_{o't\ o.h.} = K \cdot T_{qayn}.$$

Bunda: $T_{o't\ o.h.}$ – o't olish harorati, K;

K – koeffitsiyent, 0,736 ga teng;

T_{qayn} – qaynash harorati, K.

Haroratlar Kelvin birligida keltirilgan. Murakkab tarkibli moddalarning o't olish harorati, ularning tarkibidagi yengil qaynovchi moddalarning miqdoriga bog'liqdir. Yuqori haroratda qaynovchi moddalarning bug'lari issiqlikni tashuvchi xizmatini bajaradi. Misol uchun surkov moylariga 1% miqdorida benzin qo'shilsa u vaqtda o't olish harorati 200 dan 170 °C gacha pasayadi.

Moddalarning o't olish harorati ochiq va yopiq tigellarda aniqlanadi.

O'z-o'zidan alangalanish harorati deganda neft mahsulotining havo bilan to'qnashib alangalanib ketishi va olov manbaasi bo'lmaganda ham barqaror yonishi tushuniladi.

O'z-o'zidan alangalanishni ochiq idishda undan alanga vujudga kelguncha qizdirish bilan aniqlanadi. U chaqnash haroratlaridan ancha yuqori haroratlarda sodir bo'ladi. Masalan, benzinlar 400 – 450 °C da, kerosinlar 360 – 380 °C da, dizel yoqilg'isi 320 – 380 °C da, mazutlar 280 – 300 °C da o'z-o'zidan alangalanadi.

O‘z-o‘zidan alangalanish harorati bug‘lanishga emas, balki neft fraksiyasining kimyoviy tarkibiga bog‘liqdir. Aromatik uglevodorodlar eng katta, parafin uglevodorodlar esa eng kam o‘z-o‘zidan alangalanish haroratiga ega bo‘lib, uglevodorod molekulyar massasi qanchalik yuqori bo‘lsa, uni o‘z-o‘zidan alangalanish harorati shunchalik past bo‘ladi, chunki u oksidlanish jarayoniga bog‘liq. Uglevodorodlarning molekulyar massasi oshib borishi bilan ularning oksidlash qobiliyati ortadi va ular oksidlash (yonish jarayoni) reaksiyasiga pastroq haroratlarda kirishadi.

4.5. Neft va neft mahsulotlarining optik xususiyatlari

Yorug‘lik nuri bir muhitdan ikkinchi muhitga o‘tayotganda nurning tezligi va yo‘nalishi o‘zgaradi. Bu hodisa refraksiya deyiladi.

Kelayotgan nurning muhitga tushayotgan burchagining sinusini, shu muhitda nurning sinish burchagining sinusiga nisbati doimiy birlik bo‘lib, u tushish burchagiga bog‘liq emas:

$$\frac{\sin r}{\sin i} = n = const$$

bunda,

r– nurning tushish burchagi;

i – nurning sinish burchagi;

n – nurning sinish koeffitsiyenti

Nurning sinishi ko‘rsatkichlarini, odatda, 20°C da refraktometrda aniqlanadi. Moddalarning sifatini qisqa vaqtda aniqlash uchun nurning sinish koeffitsiyenti qabul qilingan. Uglevodorodlarning tarkibida vodorod qanchalik ko‘p bo‘lsa, bu moddaning nurni sindirish koeffitsiyenti shunchalik kam bo‘ladi.

Bir xil miqdordagi uglerod va vodorod atomlariga ega bo‘lgan halqa va zanjir ko‘rinishidagi alifatik uglevodorodlarning nurni sindirish ko‘rsatkichi birinchisida ikkinchisiga nisbatan ko‘p. Arenlarni nur sindirish koeffitsiyenti nisbatan eng yuqori, alkanlarnikiga nisbatan kam. Sikloalkanlar o‘rta holatni egallaydi.

Navbatdagi ko‘rsatkichlarga solishtirma refraksiya kiradi:

$$R_1 = \frac{n_D - 1}{\rho} = const\ ,$$

$$R_2 = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} = const\ ,$$

ρ – moddaning zichligi (solishtirma og‘irligi); nur sinishi aniqlanadigan haroratda aniqlanadi.

Solishtirma refraksiyani shu moddaning molekulyar massasiga ko‘paytmasini molekulyar refraksiya deyiladi:

$$R_{1M} = (n_D - 1) \cdot \frac{M}{\rho} = (n_D - 1)\,\mathrm{V}\ ,$$

$$R_{2M} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 - 2} V\ .$$

Bunda

M – moddaning molekula masasi; V – moddaning hajmi.

Molekulyar refraksiyaning qiymati atomlar refraksiyasining yig‘indisiga tengdir. Molekulani bir metilen guruhiga (CH_2) o‘sishi molekulyar refraksiyagning 4,6 birlikka ko‘payishiga olib keladi.

Ma’lum bir modda uchun yorug‘lik nurining sinish ko‘rsatkichini nurning to‘lqinlarini uzunligiga bog‘liqligi nurning dispersiyasi deyiladi.

Bir moddaga taalluqli dispersiya – to‘lqin uzunligi ma’lum bo‘lgan ikki nurning sinish ko‘rsatkichlarini ayirmasi bilan aniqlanadi:

$$n_2 - n_1$$

n_1 – to‘lqin uzunligi kichik nurning sinish ko‘rsatkichi

n_2 – to‘lqin uzunligi katta nurning sinish ko‘rsatkichi;

t Laboratoriyada nur manba sifatida sariq natriyli *D* chizig'ini va vodorodli F va G chiziqlari ishlatiladi: $n_F - n_G$ ayirmasi o'rta dispersiya deyiladi.

$\frac{n_F - n_G}{n_D - 1} \cdot 10^3$ nisbati – nisbiy dipersiya;

$\frac{n_F - n_G}{\rho} \cdot 10^4$ nisbati – solishtirma dispersiya;

$RI = n_D^{20} - \frac{\rho_4^{20}}{2}$ – intensiv refraksiya.

Nazorat savollari

1. Neftning fizikaviy-kimyoviy xossalari nimalardan iborat?

2. Neft va neft mahsulotlarining xossalarini o'rganish usullari to'g'risida ma'lumot bering:

3. Neft va neft mahsulotlarining fizikaviy xossalarini tushuntiring.

4. Qovushqoqlik nima?

5. Qotish, xiralanish va kristall hosil bo'lish haroratlari nima?

6. O't olish, alangalanish va o'z - o'zidan alangalanish harorati nima?

7. Moddalarning nur sindirish ko'rsatkich qanday aniqlanadi?

V BOB. NEFT TARKIBINI KIMYOVIY VA FIZIK-KIMYOVIY USULLAR YORDAMIDA O‘RGANISH

5.1. Neftni tarkibiy qismlarga ajratish va ularni o‘rganish

Neftning tarkibi, asosan, uglerod, vodorod elementlaridan tashkil topgan bo‘lib, shu bilan birga oltingugurtli, kislorodli, azotli va boshqa birikmalar ham bor.

Uglerod va vodorodning miqdorini aniqlash uchun neft kislorod yordamida to‘la yondiriladi. Oltingugurtni aniqlash uchun yengil neft mahsulotini maxsus lampalarda yoki kvars trubkalarida havo yordamida yondiriladi. O‘rta va og‘ir neft mahsulotlaridagi oltingugurtni kalorimetrik bombada, azotning miqdori Dyuma yoki Kveldal usullari bilan kislorodning miqdorini aniqlagan elementlar yig‘indisini 100 dan ayirmasi orqali aniqlanadi.

Neft va uning mahsulotlarining guruhli tarkibini kimyoviy; fizik – kimyoviy, aralashgan va fizikaviy usullar yordamida topiladi.

Sanoatda esa uglevodorodlarning guruhli tarkibini aniqlash yetarli deb qabul qilingan. Bunda kimyoviy, fizik - kimyoviy, aralash va fizikaviy usullardan foydalaniladi.

5.2. Haydash va rektifikatsiya usuli

Turli konlardan olinayotgan neftlar tarkiblari bo‘yicha bir - biridan farq qiladi. Neftlarni qayta ishlash jarayonlarini samaradorlik bilan boshqarish uchun ularning tarkibiy qismlarini o‘rganish katta ahamiyatga ega.

Neftning tarkibini o‘rganish uchun uni har xil fraksiyalarga ajratiladi. Buning uchun oddiy va molekulyar haydash qo‘llaniladi. Molekulada uglerodlarning soni 20 dan ko‘p bo‘lsa, molekulyar (vakuum ostida) haydashdan foydalaniladi.

Benzindan erigan gazlarni chiqarib yuborish va benzinni bir necha fraksiyalarga ajratish uchun rektifikatsiya usulidan foydalaniladi.

Qaynash haroratlari bir-biriga yaqin bo‘lgan uglevodorodlarni ajratish uchun juda aniq rektifikatsiya usulidan foydalaniladi.

Rektifikatsiya jarayoni benzinni barqarorlashtirish, ya'ni undagi erigan gazlarni yo'qotishda va benzinni kichik fraksiyalarga ajratishda ham qo'llaniladi.

Qandaydir tozalikda mahsulot olish uchun kerak bo'ladigan rektifikatsion kolonnaning ish samaradorligi ajratilayotgan komponentlarning nisbiy uchuvchanlik koeffitsienti (α) ga bog'liq. Dastlab uglevodorod sistemalarini Raul qonuniga bo'ysinuvchi xuddi ideal sistemalar kabi ko'rib chiqiladi:

$$\alpha = P_1^0 / P_2^0,$$

bunda.

P_1^0, P_2^0 – komponentlarning berilgan haroratdagi to'yingan bug' bosimi.

Qaynash haroratlari bir-biriga yaqin bo'lgan uglevodorodlarni va bir - biri bilan azeotrop aralashma hosil qiluvchi (benzolsiklogeksan, siklogeksen, metilsiklopentan) uglevodorodlarni ajratish uchun ekstraksiya, absorbsiya, ekstraktiv va azeotrop rektifikatsiya usullaridan foydalaniladi.

Ekstraksiya jarayonida maxsus erituvchilar qo'llaniladi.

Tanlab ta'sir etuvchi erituvchilar o'zlarida aromatik yoki to'yinmagan uglevodorodlarni yaxshi eritib, apparatdan olib chiqib ketadi.Moddalarni ularning tarkibida oz miqdorda bo'lgan kerak emas chiqindilaridan tozalash uchun azeotropik rektifikatsiya usulidan foydalaniladi.

5.3. Azeotrop va ekstraktiv rektifikatsiya

Ishlatiladigan erituvchilar – fraksiyaning qaynash harorati ajratiladigan komponentlarnikidan 50 °C yuqori bo'lishi va ular bu komponentlar bilan azeotrop aralashma hosil qilmasligi shart.

Sanoatda aromatik uglevodorodlarni neft mahsulotlaridan eritib - ajratib olish uchun sulfolan, di-, tri- va tetraetilenglikol va boshqalar keng ishlatiladi.

Surkov moylari fraksiyalarini moylarning sifatiga salbiy ta'sir etuvchi ko'p halqali va geterosiklli birikmalardan tozalash uchun fenol va furfurol kabi erituvchilardan foydalaniladi.

5.4. Azeotrop va ekstraktiv rektifikatsiya, ekstraksiya, absorbsiya

Ma'lumki, neftni rektifikatsiya qilish jarayonida komponentlarning qaynash haroratlarini o'zaro yaqin bo'lganlari fraksiyalarga bo'lib haydab olinadi. Ammo neft fraksiyalarini kimyoviy tuzilishi bo'yicha ajratish, ya'ni neftni qayta ishlash mahsulotlaridan arenlar, alkenlar, alkadienlar va alkinlarni oddiy rektifikatsiya yo'li bilan ajratib olish mumkin emas.

Chunki bu komponentlarning qaynash haroratlari bir xil yoki bir-biriga yaqinligi sababli azeotroplar hosil qiladi va ularni o'zaro bir-biridan ajratishda murakkablik tug'diradi. Masalan, benzol siklogeksan va siklogeksen, metilsiklopentan va barcha n- va izogeptanlar bilan azeotroplar hosil qiladi. Shu va shunga o'xshash uglevodorod aralashmalarini ajratishda ekstraksiya, absorbsiya, ekstraktiv va azeotrop rektifikatsiyalar keng qo'llaniladi. Bu jarayonlarda uglevodorodlarni ajratib olish uchun turli energiya bilan ta'sir etuvchi selektiv erituvchilardan foylaniladi.

Dastlab uglevodorod sistemalarni Raul qonuniga bo'ysinuvchi ideal sistemalar kabi ko'rib chiqish mumkin:

$$\rho_i = P_i^0 x_i ,$$

bunda:

ρ_i – i - komponentning faollik koeffitsiyenti;

P_i^0 – shu haroratdagii - komponentning to'yingan bug' bosimi;

x_i – i - komponentning eritmadagi mol qismi.

Uglevodorodlar aralashmasiga qutblangan erituvchilar ta'siri ettirilganda sistema noideal bo'lib qoladi:

$$\rho_i = \gamma_i P_i^0 x_i ,$$

bunda: γ_i – i-komponentning faollik koffitsiyenti.

Ajralayotgan komponent va erituvchi ishtirokidagi nisbiy uchuvchanlik koeffitsiyenti qiymati (α_r) quyidagicha ifodalanadi:

$$\alpha_p = \gamma_1 P_1^0 / \gamma_2 P_2^0 ,$$

bunda: γ_1 va γ_2 – komponentlarning aktivlik koeffitsiyentlari.

Erituvchini selektivligi (S) yoki tanlovchanligi komponentlarni nisbiy uchuvchanlik koeffitsiyentining o‘zgarishi bilan xarakterlanadi:

$$S = \alpha_p / \alpha = \gamma_1 / \gamma_2 .$$

Turli gomologik qator uglevodorodlarining qutblangan erituvchilardagi aktivlik koeffitsiyent qiymatlari quyidagi ketma-ketlikda o‘zgaradi:

alkanlar>sikloalkanlar>alkenlar>alkadienlar>alkinlar>arenlar

Uglevodorod va erituvchi molekulalari orasidagi tortishish kuchlari ham aynan yuqorida ko‘rsatilgan ketma-ketlikda oshib boradi.

Alken, alkin va aren uglevorodlarning to‘yingan uglevodorodlardan farqli tomoni, p-orbitalni egallagan elektronlar hisobiga spetsifik o‘zaro ta’sirda bo‘lgan elektron-akseptorli erituvchi molekulasi C bilan π-kompleks hosil qilish qobiliyatiga ega:



π - komplekslarning barqarorligi uglevodorod molekulalarining elektron-donorlik xususiyatini oshiradi va erituvchi molekulalarida zaryadlarning notekis taqsimlanishini kuchaytiradi. Ayrim hollarda π - komplekslar shunchalik barqaror bo‘ladiki, ularda suyuqlanish harorati ahamiyatga ega bo‘lib qoladi. Bunga bi- va polisiklik arenlarning pikrin kislotasi, 1,3,5-trinitrobenzol, 2,4,7-trinitroflouren bilan komplekslari, benzolning pentaftornitrobenzol bilan hosil qilgan kompleksi misol bo‘ladi.

Uglevodorodlarning qutbli erituvchilar bilan vodorod bog‘ hosil qilib o‘ziga xos o‘zaro ta’sirlashishining yana bir ko‘rinishi aynan α–alkinlar uchun xosdir.

Ajratib olinayotgan uglevodorod bilan erituvchi molekulalarining o‘zaro ta’sir energiyasining farqi qanchalik katta bo‘lsa, erituvchining tanlovchanligi shunchalik yuqori bo‘ladi.

Haroratning pasayishi bilan π - komplekslarning barqarorligi yuqori bo‘ladi va sistemada erituvchining konsentratsiyasi, ya’ni selektivligi ortadi.

Belgilangan haroratda uglevodorodlarning cheksiz suyultirish natijasida selektivlikning maksimal qiymatiga erishiladi:

$$S_{\max} = \gamma_1^0 / \gamma_2^0,$$

bunda: γ_1^0 va γ_2 – erituvchini cheksiz suyultirish natijasida ajratib olingan uglevodorodlarning faollik koeffitsiyentlari.

S_{max} kattaligi qiymatini gaz-suyuq xromotografiya usuli yordamida oson aniqlash mumkin va ularni turli xil erituvchilar selektivligini taqqoslashda qo‘llaniladi.

Masalan, jadvalda geksan-benzol sistemasiga nisbatan sanoatda qo‘llaniladigan qator eng samarali ajratuvchi agentlar uchun selektivlik qiymatlari keltirilgan (9-jadval).

9-jadval

Geksan, benzollarning aktivlik koeffitsientlari (γ_g^0, γ_b^0) va erituvchilarni selektivligi (60 ^{0}C da)

№	Erituvchi	γ_g^0	γ_b^0	$S = \gamma_g^0 / \gamma_b^0$
	Atseton	5,1	1,6	3,2
	Atsetonitril	15,8	2,6	6,0
	Dimetilsulfoksid	39	3,05	12,8
	Dimetilformamid	11,5	1,4	8,3
	Dietilenglikol	64	6,5	9,8
	Metil spirti	19	5,8	3,3
	Sulfolan	48	2,45	10,6
	Trietilenglikol	40,5	4,2	9,6
	Fenol	12,0	2,5	4,8
	Furfurol	18	2.6	6.9
	N-Metil-2-pirrolidon	8.6	1.0	8.6
	N-formilmorfolin (50 ^{0}C)	37.8	1.95	19.4
	Etilenglikol	300	20	15

Selektiv erituvchilar aromatik yoki to‘yinmagan uglevodorodlarni ekstraksiya va absorbsiya jarayonlarida tanlab eritadi, ekstraktiv va azeotrop rektifikatsiya jarayonlaridagi to‘yingan uglevodorodlarning nisbiy uchuvchanlik koeffitsiyentlarini oshiradi.

5.5. Azeotropli rektifikatsiya

Azeotrop rektifikatsiya jarayonida to‘yingan uglevodorodlar aralashmasidan aromatik uglevodorodlarni (benzol, toluol, ksilol) ajratishda, shuningdek, ularni tozalashda atseton, metonol, atsetonitril kabi past haroratda qaynovchi erituvchilar qo‘llaniladi.

Azeotropli rektifikatsiya usuli bilan uglevodorodlarni bir biridan ajratish quyidagi kamchiliklarga ega bo‘lib, hozirda uning qo‘llanishi chegaralangan:

- erituvchilarni tanlashda qiyinchiklar tug‘dirganligi;
- ishlatilayotgan erituvchilarning selektivligini nisbatan pastligi;
- erituvchini bug‘latish uchun issiqlikning qo‘shimcha sarflanishi;
- texnologik jarayon murakkab bo‘lganligi uchun.

Ammo azeotropli rektifikatsiya maqsadli mahsulotlarini qo‘shimchalardan tozalash uchun iqtisodiy jihatdan afzal jarayon bo‘lib qolmoqda.

5.6. Ekstraktiv rektifikatsiya va ektraksiya

Ekstraktiv rektifikatsiya jarayonida ajratiladigan komponentlar bilan azeotroplar hosil qilmaydigan nisbatan yuqori haroratda qaynovchi erituvchilar qo‘llaniladi. Buning uchun erituvchining qaynash harorati aralashma komponentlarinikidan 50 °C va undan yuqori harorat bo‘lishi lozim.

Ekstraktiv rektifikatsiya neftni fraksiyalarga ajratib analiz qilishda kam qo‘llaniladi, lekin sanoatda neft fraksiyalarini katalitik riforming va piroliz qilgandan keyingi mahsulotlardan arenlarni (benzol va uning gomologlari, stirol) ajratib olishda, alken va alkadien (butadien, izopren)larni ajratish va tozalashda keng qo‘llaniladi.

Ekstraksiya jarayoni neftni qayta ishlash sanoatida riforming katalizati bo‘lgan benzin fraksiyalari tarkibidan arenlarni ajratishda,

shuningdek, surkov moylarining qovushqoqlik indeksi past bo‘lgan polisiklik, aromatik va geteroatomli birikmalardan selektiv tozalashda qo‘llaniladi.

Ekstraksiyaning kamchiligi – ekstraksiya kolonnalari tarelkalarining foydali ish koeffitsiyentini pastligidir, va’ni eksraksiya kolonnalaridagi tarelkalar sonining kamligidadir. Rotor – diskli ekstraktorning ish samaradorligi, odatda, 10–15, tagacha pog‘onalarga ega, ekstraktiv rektifiktsiya kolonnalari esa 100 va undan ortiq tarelkalarga egadir.

5.7. Absorbsiya va adsorbsiya usillari

Absorbsiya – gaz aralashmalarini suyuq yutuvchilar (absorbent) bilan tanlab yuttirish (eritish) jarayonidir.

Absorbsiya jarayoni desorbsiya jarayoni bilan uzviy bog‘langan bo‘lib, desorbsiya jarayonida yutuvchida erigan gaz komponentlarini yana ajratib olinadi.

Shuningdek, bu jarayon gaz aralashmalarini bir - biridan ajratishda, gazlarni benzin qoldiqlaridan tozalashda ishlatiladi. Absorbsiya odiiy haroratda yoki -40 °C gacha sovitilib olib boriladi. Absorbent sifatida neft fraksiyalari qo‘llaniladi.

Selektiv absorbentlar: metildietanolamin yoki monoetanolaminning suvli eritmalari, alkanolaminlar yoki alifatik aminlarning metanol bilan aralashmalari gazlarni qayta ishlashda oltingugurt birikmalari va karbonat angidriddan tozalashda qo‘llaniladi.

Adsorbsiya usuli. Neft mahsulotlarini guruhli uglevodorodlarga ajratishda adsorbsiya usuli qo‘llaniladi. Adsorbent sifatida silikagel, faol aluminiy oksidi, faollantirilgan ko‘mir ishlatiladi.

Aluminiy oksidi qubtli adsorbenlarga, faollantirilgan ko‘mir esa qubtsiz adsorbenlarga kiradi.

Silikagelning yuzasidagi faol markazlari geteroatomli komponentlar va aromatik uglevodorodlar bilan o‘ziga xos birikma hosil qiladi. shuning natijasida bu birikmalar olefinlar va naftenlarga qaraganda ko‘proq adsorbentga yutiladi.

Silikagel yordamida bir-, ikki- va uch- halqali aromatik uglevodorodlarni ajratish mumkin.

γ–Al_2O_3 adsorbentida alkenlarni alkanlardan ajratiladi.

Silikagel , γ–Al_2O_3 va ko‘mirlarning g‘ovaklarini diametri qat’iy o‘lchamga ega emas.

Navbatdagi adsorbent - seolitlardir. «Seolit» so‘zi grekchadan tarjimada bo‘lib «qaynar tosh» ma’nosini anglatadi. Unga XVIII asr tabiiy seolitlarni qizdirganda kristallogidratlardan suv ajralib chiqishi natijasida bo‘rtib qolishi oqibatida shu nom berilgan.

Seolitlar tabiatda uchraydi. Sun’iy seolitlar birinchi marta 1948 yilda olingan.

Ularning g‘ovaklarini diametri bir xil o‘lchamda bo‘lib, shu sababli ular ma’lum o‘lchamdagi uglevodorod molekulalarini adsorbsiya etish xususiyatiga egadir.

Sanoatda CaA seoliti yordamida kerosin - gazoyl fraksiyasidan tarkibida C_{10} - C_{18} bo‘lgan normal tuzilishdagi alkanlarni ajratib olib, ulardan mikrobiologik usul bilan oqsil moddalarni va sun’iy yuvuvchi moddalar olishda foydalaniladi. Desorbent sifatida pentan, geksan, ammiak ishlatiladi.

Faollantirilgan ko‘mir – qutblanmagan adsorbentlar sifatida, asosan, gaz aralashmalarini tahlil qilishda, moy fraksiyalardan alkan-sikloalkanlarni ajratib olish uchun qo‘llaniladi.

Adsorbentlar neft fraksiyalarini analiz qilishda qo‘zg‘almas fazalar sifatida qo‘llaniladi.

5.8. Kristallizatsiya usuli

Neftni qayta ishlash sanoatida, neftdan olingan moy fraksiyalarini deparafinlash jarayonida kristallizasiya usuli qo‘llaniladi.

Kristallanish usuli neft fraksiyalaridan kristallanish haroratlari yuqori bo‘lgan individual uglevodorodlar yoki uglevodorodlar (n-alkanlar) guruhini ajratib olishda qo‘llaniladi.

Kristallanish harorati molekular o‘lchamlari va simmetriya darajasiga bog‘liq, ya’ni normal alkanlarning molekulyar massasi ortishi bilan ularning kristallanish harorati ham ortadi.

Sanoatda kristallanish usuli surkov moylarini deparafinlash hamda individual uglevodorodlarni, xususan, *p*-ksilolni boshqa izomerlar va etilbenzol aralashmalaridan ajratib olishda qo‘llaniladi.

Kristallanish usuli bilan C_{10}-alkilbenzollardan yuqori haroratda suyuqlanuvchi izomeri durol (1,2,4,5 - tetrametilbenzol) ham ajratib

olinadi. Shuningdek, ayrim alkilnaftalinlardan naftalinni ajratish mumkin, masalan 2,3,6 - trimetilnaftalin.

Ishlab chiqarishda va neft fraksiyalarini tahlil qilishda odatdagi kristallanish usulidan tashqari selektiv erituvchilar qo‘llash bilan boradigan ekstraktiv kristallanish usuli ham mavjud.

Bunda erituvchi bir necha funksiyalarni bajaradi: past haroratda suyuqlanuvchi komponentlar yaxshi eritadi, kristallanish haroratidan past haroratlarda suyuq faza mavjudligini ta’minlaydi, boshlang‘ich eritma qovushqoqligini pasaytirib, filtrlash bosqichida suyuq fazani to‘liqroq ajratib olinish imkonini beradi.

Neftni qayta ishlash sanoatida ekstraktiv kristallanish moy fraksiyalarni deparafinlash jarayonida qo‘llaniladi. Bunda moylarning yaxshi oquvchanligini ta’minlab, qattiq parafinlarni kristall holda cho‘ktirish bilan yuqori kristallanish haroratiga ega bo‘lgan normal alkanlar yo‘qotiladi.

Bu jarayon uchun erituvchi yetarli darajada selektiv, ya’ni alkanlarga nisbatan quyi, moy fraksiyasini qolgan boshqa komponentlariga nisbatan esa yuqori eritish qobiliyatiga ega bo‘lishi lozim. Erituvchilar sifatida ketonlar (atseton, metiletilketon) bilan arenlarni, masalan, toluolning aralashmasi qo‘llanilib, uni qo‘shilishi moy komponentlarning eruvchanligini va tozalangan moy miqdorini oshiradi.

Hozirgi kunda ba’zi chet el qurilmalarida selektivligi pastroq bo‘lgan erituvchi – suyuq propan qo‘llanilmoqda. Suyuq propanning selektivligini oshirish uchun jarayon pastroq haroratlarda olib boriladi.

Ekstraktiv kristallanish turli tuzilishga ega bo‘lgan sikloalkanlar (mono- va bisiklik, penta- va geksametilenli) ni analiz qilish maqsadlarda ajratishda, tarmoqlangan alkanlar, sikloalkanlar, arenlar, izoparafin-naften aralashmalarni ajratib olish va tozalashda qo‘llanilishi mumkin.

Adduktiv kristallanish – kristallanishning yana bir turi bo‘lib, kristallga tushirish uchun qo‘shiladigan modda neft mahsulotlari aralashmasidagi ba’zi komponentlar bilan adduktlar, qattiq komplekslar hosil qiladi. Bunga misol qilib karbamidni normal alkanlar bilan qattiq komplekslar hosil qilish bilan boradigan karbamidli deparafinizatsiya jarayonini ko‘rsatish mumkin.

Odatda, adduktlarning hosil bo‘lishi, aralashmadagi ayrim komponentlar qo‘shilayotgan moddaning kristall panjara bo‘shliqlariga

kirib olishi bilan izohlanib, klatratlar deb nomlanuvchi birikmalar hosil qiladi.

Modda kristall panjara bo‘shliqlari begona modda molekulalari saqlagan moddalar klatratlar birikmalar deyiladi.

Uglevodorodlarni, xususan, ksilol izomerlarini ajratish shunga asoslangan.

5.9. Kimyoviy usul

Neft va neft mahsulotlarini tahlil qilishni yengillashtirish uchun uni turli fraksiyalarga – molekulalar massasi va kimyoviy tarkibi turlicha bo‘lgan fraksiyalarga ajratiladi.

Neftning element tarkibini bilish uni qayta ishlash jarayonini to‘g‘ri tanlash, material balansini hisoblash uchun zarur bo‘lib, neftning element tarkibini tajribada aniqlash uchun uning aniq miqdorini yoqib, yonish mahsulotlari tarkibi kimyoviy yoki spektral tahlil qilinadi.

Neftning element tarkibini bilish – yonish, degazatsiyalash, gidrogenizatsiyalash va kokslash jarayonlarini hisoblash uchun kerak bo‘ladi. Neft tarkibida oltingugurtli, azotli va kislorodli birikmalar bo‘lishi ishlab chiqarishda maxsus tozalash qurilmalari qurishni talab qiladi. Shu sababli neft tarkibidagi oltingugurt, azot va kislorod birikmalarining miqdori aniqlanishi shart.

Neftda oltingugurt, azot va kislorod 3 – 4% . tashkil qilib, uning har bir massa birligiga 15–20% massa. uglevodorod radikallari to‘g‘ri keladi. Uglevodorod qismiga esa neftning umumiy og‘irligining 40–50% massasi to‘g‘ri keladi.

Neftning asosiy qismini uglerod (83–87%) va vodorod (12–14%) tashkil qiladi. Neftda bo‘lgan vodorod, uglerodlar miqdorini va ularning nisbatini bilish, ba’zi bir jarayonlarni olib borish uchun qilinadigan hisoblarda kerak. Masalan, gidrokreking jarayonida kerakli bo‘lgan fraksiyani olish uchun qancha vodorod berish kerak bo‘ladi:

$$R_1 - CH_2 - R_2 + 2H_2 \rightarrow H - R_1 + H - R_2 + CH_4$$

Vodorod va uglerodning element tahlili neft va neft mahsulotlarining organik qismini kislorod yordamida qoldiqsiz CO_2 va H_2O gacha yoqilib, ularning miqdori bo‘yicha H_2 va C aniqlanadi.

Neft mahsulotlardagi oltingugurt miqdori lampa usuli yoki kvars trubada yondirish usuli bilan aniqlanadi.

Lampa usulida neft mahsuloti maxsus lampalarda tutunsiz alanga hosil qilib yondiriladi. Yonishdan hosil bo‘lgan SO_2 gazi absorberda Na_2CO_3 ni 10% li eritmasida yuttiriladi va ortiqcha Na_2CO_3 xlorid kislota bilan titrlanadi. SO_2 ni bog‘lashga ketgan sodaning miqdori topilib, oltingugurt miqdori aniqlanadi.

Kvarts trubkada yoqish usuli lampa usulidan qisman farq qilib, unda hosil bo‘lgan SO_2 gazi H_2O_2 bilan SO_3 gacha oksidlanadi va SO_3 Na_2CO_3 li eritmaga yuttiriladi, so‘ng titrlanib, oltingugurt miqdori topiladi. O‘rta va og‘ir neft mahsulotlari tarkibidagi oltingugurt kalorimetrik bombada yoqish usuli bilan aniqlanadi. Bosim ostida O_2 berilib yoqiladi. Buning uchun kalorimetrik bombaga 10 sm^3 H_2O quyiladi. Neft mahsuloti yoqilgandan so‘ng bombaning ichidagi mahsulotlar yuvib olib, qaynatiladi. SO_2 ni haydab, so‘ngra suvli $BaCl_2$ ga solinadi. Cho‘kmaga tushgan $BaSO_4$ olib, yuvilib quritiladi va uning og‘irligi bo‘yicha oltingugurt miqdori aniqlanadi.

Neft va neft mahsulotlaridagi azot miqdori Keldal usuli bilan aniqlanadi. Bu usulda neft mahsulotlari konsentrlangan H_2SO_4 bilan oksidlanadi. hosil bo‘lgan $(NH_4)_2SO_4$ ishqor bilan reaksiyaga kiritiladi va hosil bo‘lgan ammiak kislota eritmasi bilan titrlab aniqlanadi.

Neft qaynash harorati va molekulyar massasi har – xil bo‘lgan parafin. naften. aromatik uglevodorodlar aralashmasidan tashkil topgandir:

C_nH_{2n-2} – metan yoki parafin uglevodorodlar (alkanlar);
C_nH_{2n} – sikloparafinlar, naftenlar, siklanlar;
C_nH_{2n-2} – bisiklli polimetilenlar, disikloparafinlar;
C_nH_{2n-4} – trisiklik polimetilenlar, trisikloparafinlar;
C_nH_{2n-6} – monosiklli aromatik uglevodorodlar, arenlar;
C_nH_{2n-8} – bisiklli aralash naften-aromatik uglevodorodlar;
C_nH_{2n-12} – bisiklli aromatik uglevodorodlardir.

5.10. Xromatografiya usuli

Bu usul uglevodorodlarni fizik-kimyoviy usul bilan ajratish va ularni aniqlashga asoslangan. Bu usulning eng ko‘p tarqalgan ko‘rinishlari: gaz-suyuqlik xromatografiya usulidir. Maydalangan qattiq

zarrachalarga maxsus xususiyatga ega bo‘lgan modda eritma shaklida shimdiriladi. So‘ngra bu zarrachalar 3 – 5 mm diametrdagi trubkalarga joylanadi. Uglevodorodlar trubkadan o‘tkazilganda shimdirilgan modda (qo‘zg‘almas suyuq faza), uglevodorodlarni o‘ziga adsorbsiya qilib oladi va ularni navbat bilan alohida - alohida desorbsiya qiladi.

Shu bilan birga xromato-mass-spektrometriya moddalarni xromatografiya usuli yordamida bir-biridan ajratib, mass-spektrometr yordamida ularning tuzilishi o‘rganiladi.

Kapillar xromatografiyasi uzunligi 100–120 m va diametri 0,25 mm li trubkalar spiralini maxsus suyuqlik bilan to‘ldiriladi.

Gaz – adsorbsion xromatografiya - kolonnalar maxsus adsorbentlar – seolitlar, ingichka g‘ovakli silikagellar bilan to‘ldiriladi. Analiz qilinadigan moddalarning molekula og‘irligi ko‘tarilishi bilan g‘ovaklari yirikroq silikagel ishlatiladi. Bu usul bilan gazlar va quyi molekulali uglevodorodlar analiz qilinadi.

Shular bilan birga boshqa xromatografik usullar: suyuq - adsorbsion, qog‘oz xromatografiyasi, gel - xromatografiya bor.

Xromatogrfiya bilan bir vaqtda boshqa usullar: mass - spektroskopiya, ultra binavsha va infraqizil spektroskopiya, yadro - magnit rezonasi. para - magnit rezonasi va boshqalar neft mahsulotlarini analiz qilish uchun ishlatiladi.

Nazorat savollari

1. Neft va neft mahsulotlarini fizik-kimyoviy tahlil qilishning qanday usullari mavjud?

2. Haydash usulini tushuntirib bering.

3. Ekstraktiv rektifikatsiya nima?

4. Absorbsiya, kristallizatsiya va kimyoviy usullarni tavsiflang.

5. Xromatografiya usulining mohiyati nimadan iborat?

VI BOB. NEFT VA NEFT GAZLARINING TARKIBIDAGI ALKANLAR

Neftlarning barchasi o‘z tarkibida to‘yingan uglevodorodlar (yoki alkanlar, metan uglevodorodlar yoki parafin uglevodorodlar), sikloalkanlar (naften uglevodorodlar) va aromatik uglevodorodlar (arenlar) ni saqlaydi.

Har qaysi neftni qaysi kondan qazib chiqarilishiga qarab tarkibi turlicha bo‘ladi. Hattoki bir hududdan qazib olingan ikki xil neft tarkibi va xossalari jihatdan bir-biridan keskin farq qilishi mumkin.

C_nH_{2n-2} uglevodorodlar barcha neftlar tarkibida mavjud bo‘lib, uning fraksiyalarini asosiy tarkibiga kiradi.

Neftlarning tarkibida 10% dan 70% gacha alkanlar uchraydi. Alohida neftni olganimizda o‘rtacha molekula og‘irligi ortishi bilan alkanlarning miqdori kamayib boradi. Neftning yuqori fraksiyalaridagi alkanlar (parafin va serezinlar) qattiq holda bo‘ladi. Alkanlar molekulasining tuzilishi to‘g‘ri va tarmoqlangan zanjirli bo‘ladi. Bu neftni qayerdan qazib olinayotganiga bog‘liq. Tarmoqlar, asosan, metil guruhidan iborat bo‘lib, ular zanjirning 2 - va 3 - uglerodida uchraydi.

6.1. Tabiiy gaz va neft tarkibidagi alkanlar

Neft bilan birga chiqadigan yo‘ldosh gazlar, tabiiy gaz va gazokondensat gazlariga bo‘linadi. Tabiiy gaz, asosan, metandan iborat bo‘lib qisman etan, propan, butan, pentan va shular bilan birga azot, vodorod sulfid gazi, CO_2, azot oksidi (NO_2) gazlari qo‘shilib chiqadi. Tabiiy gazning texnik nomi quruq gaz deyilib, unda metanning miqdori 93 – 99% ni tashkil etadi.

Tabiiy gazlar – uglevodorodlar va uglevodorod bo‘lmagan birikmalardan tashkil topgan aralashmadir. Ular yer qatlamida gaz holda yoki neft va suvda erigan holda uchraydi.

Tabiiy gaz tarkibida uglevodorodlardan tashqari azot (N_2), uglerod (IV) oksidi (CO_2), vodorod sulfid (H_2S), shuningdek, inert gazlar argon (Ar), geliy (Ne), kripton (Kr), ksenon (Xe) va merkaptanlar mavjud bo‘lib, merkaptanlar (ba’zan tiospirtlar deyiladi) juda o‘tkir, o‘ziga xos hidi bilan ajralib turadi.

Respublikamizdagi mavjud tabiiy gaz konlaridagi uglevodorod va boshqa moddalar miqdoriy tarkibi turlicha bo‘lib, quyidagi jadvalda Sho‘rton gaz konidan olinayotgan tabiiy gazning tarkibi (mol.% da) keltirilgan (10-jadval).

10 -jadval

Sho‘rton gaz konidan olingan tabiiy gazining tarkibi (% mol.)

Gaz komponenti nomi	Azot	CO_2	Metan	Etan	Propan	Izobutan	n-butan	Izopentan	Geksan	Geptan	H_2S	n-pentan
Gaz tarkibidagi miqdori	1,6	2,3	90,5	3,5	1,0	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,08	0,09

Gazlar tarkibidagi metan va og‘ir uglevodorodlarga qarab quruq va moyli gazlarga bo‘linadi. Agar gazlar tarkibida metan ko‘p bo‘lsa, quruq va aksincha bo‘lsa. moyli gazlar deyiladi.

Yer qobig‘ida gazlar bosim ostida neftning tarkibida erigan holatda bo‘ladi va neft bilan birga chiqadi. Neft qazib olganda bosim kamayganligi sababli, neftning tarkibidan gaz ajralib chiqadi. Bu gazlar, asosan, moyli (og‘ir) gaz bo‘lib, tarkibi propan, butandan iborat.

Gazokondensat konlaridan chiqayotgan gazlar o‘zlari bilan gazkondensatni birga olib chiqadi. Yer yuziga chiqqanda bosim kamayganligi sababli gaz qismi osonlik bilan suyuq qismidan ajratiladi.

Gazokondensat gazlarining asosiy qismini metan tashkil etadi. Suyuq qismi esa 2–5%, ba’zan undan ham ortiqroq bo‘lib, ular o‘zlarining tarkibi bo‘yicha benzin, kerosin, dizel va undan yuqoriroq fraksiyalarni tashkil etadi.

Suyuq alkanlar

Suyuq alkanlar – uglevodorodlar soni C_5 – C_{15} gacha bo‘lib, normal sharoitda suyuq holatda bo‘ladi. Uglevodorodlarning qaynash haroratiga qarab pentan, geksan, geptan, oktan, nonan, dekan va ularning izomerlari benzin distillatlari tarkibiga kiradi. Ma’lumki, tarmoqlangan zanjirli uglevodorodlarning qaynash harorati shu tarkibdagi normal

parafinlarnikidan past bo‘ladi. $C_5 - C_{10}$ uglevodorodlar izomerlarini soni 11-jadvalda keltirilgan.

11-jadval

C_5-C_{10} uglevodorodlar izomerlarining soni

Uglevodorod nomi	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$
Izomerlar soni	3	5	9	18	35	75

Benzin fraksiyasining uglevodorod tarkibi to‘laroq o‘rganilgan. Oxirgi vaqtlarda dizel fraksiyasi (200 – 350 °C) ning ham turli usullar bilan uglevodorod tarkibi o‘rganilgan.

Qattiq alkanlar

Alkanlar molekulasida C_{16} va undan yuqori parafin uglevodorodlar normal sharoitda qattiq holatda bo‘ladi. Geksadekan ($C_{16}H_{34}$) 18,2 °C da eriydi, texnik nomi setan. Qattiq parafinlar barcha neftlar tarkibida mavjud bo‘lib, odatda, 0,1 – 5 % gacha, parafinli neftlarda esa 7-13 % gacha bo‘lishi mumkin. Qattiq alkanlar (C_{16} dan boshlab) parafinlar neft tarkibida erigan va kristall holatda bo‘lib, parafinlar va serezinlar deyiladi. Parafinlar – to‘g‘ri zanjirli uglevodorodlar aralashmasi bo‘lib, serizinlarni strukturaviy ko‘rinishi esa tarmoqlangan zanjirlardan iborat bo‘ladi. Serezinlarning kristallari parafinlarnikiga o‘xshash, lekin zichligi va nurni sindirish ko‘rsatkichlari birmuncha yuqoriroq.

Bir xil suyuqlanish haroratida serizinlar parafinlardan molekulyar massasi, qovushqoqligi va zichligining yuqoriligi bilan farqlanadi. Suyuqlanish harorati 45 °C gacha bo‘lgan parafinlarni – yumshoq, 45 – 65 °C gacha bo‘lganini – o‘rtacha va 65 °C dan yuqorisini – qattiq parafin deyiladi. Harorat 40° C dan yuqori bo‘lganida parafinlar neftda juda yaxshi eriydi. Yumshoq parafinlarda arenlar va sikloalkanlar juda oz miqdorda; qattiq parafinlarda esa nisbatan ko‘proq bo‘ladi.

Parafinlar va serizinlarning tarkibini tadqiq qilishda nitrolash usuli qo‘llaniladi. Nitrolash usuli orqali olingan natijalarga ko‘ra, neft parafinlari tarkibida 25 – 35 % izoalkanlar, serizinlarda esa bu ko‘rsatkich nisbatan yuqori bo‘ladi.

Sanoatda parafinlar deparafinlash jarayoni orqali turli moy va yoqilg‘ilar tarkibidan ajratib olinadi.

Parafinlar neftdan mayda kristall holatda ajratib olinadi, o‘zi bilan birga smolasimon moddalar va suyuq qismini olib chiqadi.

Tabiatda serezinlar naftenling neftlarni tarkibida qattiq holda uchraydi. Serezinlar, asosan, tog‘ ozekeritdan olinadi. Ular O‘rta Osiyoda ham bor.

Ozekerit – to‘g‘ri va tarmoqlangan zanjirli parafinlar aralashmasidan (ikkinchisini miqdori ko‘proq) iborat.

Neft uzoq vaqt tindirilganida uning tarkibidagi ozekerit qora cho‘kma holida ajraladi.

Ba’zi qattiq parafin uglevodorodlarning fizik xossalari 12-jadvalda berilgan.

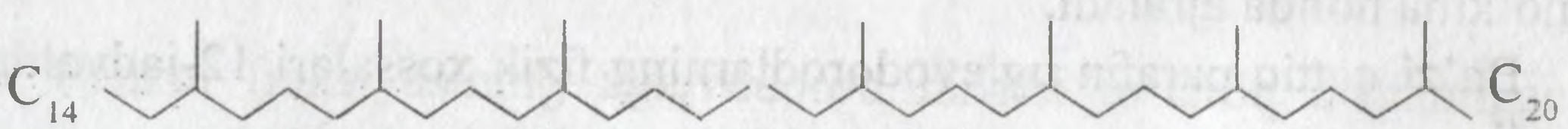
12-jadval

Ayrim qattiq parafin uglevodorodlarning fizik xossalari

Uglevodorodlar	Harorat, ^0C		ρ^{20}, kg/m^3
	t_{erish}	$t_{qayn.}$	
Geksadekan (setan)	18,2	287,5	773,0
Geptadekan	22,5	203,5	758,0^{50}
Oktadekan	28,0	317,0	762,0^{50}
Nonadekan	32,0	330,0	766,0^{50}
Eykozan	36,4	344,0	769,0^{50}
Geneykozan	40,4	356,0	775,0^{50}
Dokozan	44,4	368,0	778,0^{44,4}
Trikozan	47,7	380,0	799,9^{48}
Tetrakozan	50,9	389,2	-
Pentakozan	54,0	405,0	779,0
Geksakozan	60,0	418,0	779,0
Geptakozan	59,5	423,0	779,6^{59,5}
Oktakozan	65,0	446,0	779,0
Nonakozan	63,6	480,0	-
Triakontan	70,0	461,0	-
Pentatriakontan	74,7	500	782^{74}
Pentakontan	93,0	607	-

Neftning izoprenoidli uglevodorodlari

60-yillarda neft tarkibidan izoprenoid tuzilishli uglevodorodlar topilib, ular haqidagi ma'lumotlar fanga kiritildi. Alifatik izoprenoidlarga poliizopren zanjir tuzilishiga o'xshash alifatik politerpenlar kiradi. Bu guruhga kiruvchi uglevodorodlar tarmoqlangan zanjirida har uch metilen guruhidan keyin metil o'rinbosarlari bo'lgani uchun izopropreni polimerlanish mahsuloti sifatida qarash mumkin va izoprenoidli uglevodorodlar deb nom berilgan. Aslida esa ular alkanlardir:



Bu turdagi alkanlar molekulasi, asosan, C_{20} gacha bo'ladi. Neft tarkibida izoprenoidli uglevodorodlar 3 – 4 % atrofida, ayrim hollarda undan yuqori bo'ladi.

6.2. Alkanlarning xossalari

Alkanlarning fizik xossalari. Alkanlarning molekulyar massalari ortib borishi bilan qaynash va suyuqlanish haroratlari, zichligi, nur sindirish ko'rsatkichi ortib boradi. To'g'ri zanjirli alkanlar tarmoqlangan zanjir tuzilishli izomerlariga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi. Alkanlar suvda juda kam eriydi.

Alkanlardagi atomlar o'zaro C – C bog'lanish hosil qilib birikkan bo'lib, ulardagi uglerod-uglerod orasidagi masofa 1,545 Å (0,154 nm) ga teng. Qisqa zanjir hosil qilib tuzilgan to'yingan uglevodorodlarda C – C bog'lari erkin aylanish (C atomi atrofida) xususiyatiga ega.

Alkanlarning suyuqlanish harorati faqat ularning molekulyar massalariga bog'liq emas, balki ularning tuzilishiga ham bog'liq. (13-jadval).

13-jadval

Alkanlarning fizik xossalari

Uglevodorodlar	T_{erish}, ^0C	T_{qay}, ^0C	ρ_4^{20}, kg / m^3	n_D^{20}
Metan	-182,6	-161,6	$0,3020^{-100}$	-
Etan	-183,6	-88,6	$0,5612^{-100}$	-
Propan	-187,7	-42,3	$0,5794^{-40}$	-

13-jadvalning davomi

Butan	-138,3	-0,5	0,5789	-
Izobutan	-159,6	-11,7	0,5593	-
Pentan	-129,7	36,08	626,2	1,3577
2 - metilbutan	-159,6	28,0	620	1,3579
2.2 - dimetilpropan	-16,6	9,5	592	1,3513
Geksan	95,3	68,7	664,7	1,3750
2 - metil pentan	-153,7	60,2	654,2	1,3715
3 - metil pentan	-118	63,2	664,7	1,3765
2,3 - dimetilbutan	-128.4	58,0	661,8	1,3783
Geptan	90,6	98,4	683,7	1,3876
2 - metil geksan	-118,9	90,1	677,5	1,3877
3 - metil geksan	-119,4	91,9	687,0	1,3887
2,2 - dimetilpentan	-123.8	79,2	673,0	1,3821
2,3 - dimetilpentan	-	89,8	695,4	1,3920
2,4 - dimetilpentan	-119,5	80,5	672,7	1.3814
3,3 - dimetilpentan	-135,0	86,1	693,3	1,3903
3 - etilpentan	-93,4	93,5	697,8	1,3934
2,2,3 - trimetilbutan (triptan)	-25,0	80,9	689,4	1,3894
Oktan	-56,8	125,6	702,8	1,3976
2 - metilgeptan	-109,5	117,7	696,6	1,3947
2,2,4 - trimetilpentan (izooktan)	107,4	99,2	691,8	-
Nonan	-53,7	150,7	717,9	1,4056
Dekan	-29,8	174,0	730,1	1,4120
Undekan	-25,7	195,8	740,4	1,4190
Dodekan	-9,65	216,2	748,9	1,4218

13-jadvalning davomi

Tridekan	-6,2	234,0	756,0	-
Tetradekan	5,5	252,5	763,0	-
Pentadekan	10,0	270,5	768,9	-
Geksadekan (seten)	18.2	287,5	773,0	-
Geptadekan	22,5	303,0	$758,0^{50}$	-
Oktadekan	28,0	317,0	$762,0^{50}$	-
Nonadekan	32,0	330,0	$766,0^{50}$	-
Eykozan	36.4	344,0	$769,0^{50}$	-
Geneykozan	40.4	356,0	$775,0^{40.3}$	-
Dokazan	44,4	368,0	$778,0^{44.4}$	-
Tirkozan	47,7	380,0	$799,9^{48}$	-
Tetrakozan	50,9	389,2	-	-
Pentakozan	54,0	405,0	779,0	-
Geksakozan	60,0	418,0	779,0	-
Geptakozan	59,5	423,0	$779,6^{59,5}$	-
Oktakozan	65,0	446,0	779,0	-
Nonakozan	63,6	480,0	-	-
Triakontan	70,0	461,0	-	-
Pentatriakontan	74.7	500	782^{74}	-
Pentakontan	93,0	607	-	-

Alkanlarning kimyoviy xossalari. Alkanlar kimyoviy jihatdan deyarli inert birikmalar bo‘lib, ma’lum sharoit yaratilganda parchalanish va almashinish jarayonlariga kirisha oladi.

C–C orasidagi σ-bog‘ni uzish uchun 3500 kJ/mol energiya,. C–H bog‘larni uzish uchun esa 413 kJ/mol energiya sarflanadi. Ammo. ko‘pchilik reaksiyalarda C–H orasidagi bog‘larning uzilishi bilan vodorodning boshqa atomlarga almashinishi hisobiga sodir bo‘ladi.

C–C va C–H orasidagi bog'larni uzish uchun katta energiya sarflanligi sababli, ularni oddiy sharoitda faqat katalizatorlar ishtirokida uzish mumkin. Oddiy sharoitda to'yingan uglevodorodlarga konsentrlangan mineral kislotalar (HNO_3, H_2SO_4, $KMnO_4$) va oksidlovchilar ta'sir etmaydi.

Oksidlanish. Sanoatda ko'pincha metan, propan va butanlarni oksidlash jarayonlari olib boriladi. Oksidlanish tezligi metandan butanga qarab oshib boradi.

Oddiy sharoitda alkanlarga oksidlovchilar – havo kislorodi, kaliy permanganat, kaliy bixromat, kaliy xromat, nitrat kislota va boshqalar ta'sir etmaydi. Yuqori haroratda esa ular uglerod-(IV)-oksidgacha oksidlab yuboradi.

Formaldegid olishda katalizator sifatida marganets yoki mis tuzlari qo'llanaladi:

$$CH_4 + 0{,}5\ O_2 \xrightarrow{\text{katalizator}} CH_3OH \quad -129{,}8\ \text{kJ/mol}$$

$$CH_3OH + 0{,}5\ O_2 \xrightarrow{\text{katalizator}} HCHO + H_2O \quad -147{,}4\ \text{kJ/mol}$$

Metanni platina yoki palladiy katalizatorlari ishtirokida oksidlab chumoli kislotasi olinadi:

$$HCHO + 0{,}5\ O_2 \xrightarrow{\text{katalizator}} HCOOH \quad -275{,}1\ \text{kJ/mol}$$

$$HCHO + 0{,}5\ O_2 \xrightarrow{\text{katalizator}} CO_2 + H_2O \quad -242\ \text{kJ/mol}$$

100–140°C da $KMnO_4$ ishtirokida alkanlar oksidlanib, sun'iy yog' kislotalari hosil bo'ladi. Bor birikmalarining ishtirokida yuqori molekulali spirtlar olinadi. Yuqoriroq haroratda aldegidlar, ketonlar va kislotalar hosil bo'ladi.

Metan yuqori haroratda suv bug'i bilan reaksiyaga kirishadi:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

Hosil bo‘lgan gaz sintez – gaz deb ataladi. Sintez – gaz ($CO + nH_2$) olish reaksiyasi endotermik jarayon bo‘lib, reaksiyani amalga oshirish uchun kerak bo‘lgan issiqlik – metanning bir qismini yoqish natijasida hosil qilinadi:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + Q$$

Sintez gazlar aralashmasi metil spirti, vodorod, shuningdek. gidroformillash reaksiyasi orqali sun’iy benzin va boshqa moddalar olishga ishlatiladi.

Alkanlarning parchalanishi. Yuqori haroratda alkanlar uglerod va vodorodga parchalanadi. Yuqori haroratda, ba’zan katalizatorlar ishtirokida alkanlardan alkenlar va tarmoq zanjirli uglevodorodlar olinadi.

Metan 2000 ^{0}C dan keyingina uglerod bilan vodorodga parchalana boshlaydi:

$$CH_4 \xrightarrow{2000\ ^\circ C} C + 2H_2$$

Metan nisbatan past haroratda (1600 ^{0}C) atsetilen va vodorodga parchalanadi:

$$2CH_4 \xrightarrow{1600^0\ C} CH \equiv CH + 3H_2$$

Uglevodorodning molekulyar massasi ortib borishi bilan parchalanish harorati pasayib boradi.

Agar uglevodoroddagi uglerodlar soni toq bo‘lsa, parchalanish natijasida kichik molekulyar massali etilen uglevodorodi, katta molekulyar massali to‘yingan uglevodorod hosil bo‘ladi:

$$C_9H_{20} \rightarrow C_4H_8 + C_5H_{12}$$

Nitrolash. Alkanlar past haroratda konsentrlangan nitrat kislotasi bilan ta’sirlashmaydi. Yuqori haroratlarda esa alkanlarni oksidlab yuboradi. Alkanlarni nitrolash suyultirilgan 13–40% li nitrat kislota ta’sirida 175–550 ^{0}C haroratda olib boriladi:

$$CH_4 + HONO_2 \rightarrow CH_3NO_2 + H_2O$$

Konovalovning ta’kidlashicha, suyultirilgan nitrat kislotasi bilan uchlamchi uglerod atomidagi vodorod osonroq almashadi.

Birlamchi uglerod atomi tutgan uglevodorodlar yuqori haroratlarda, uchlamchi uglerod atomi tutgan uglevodorodlar esa past haroratlarda nitrolanadi. Nitrolash jarayonida nitrat kislotasi o‘rniga azot oksidlaridan ham foydalanish mumkin.

Galogenlash. Alkanlarni galogenlash radikal zanjirli reaksiyalar turiga mansubdir. Alkanlar galogenlar bilan yorug‘lik ta’sirida reaksiyaga kirishadi.

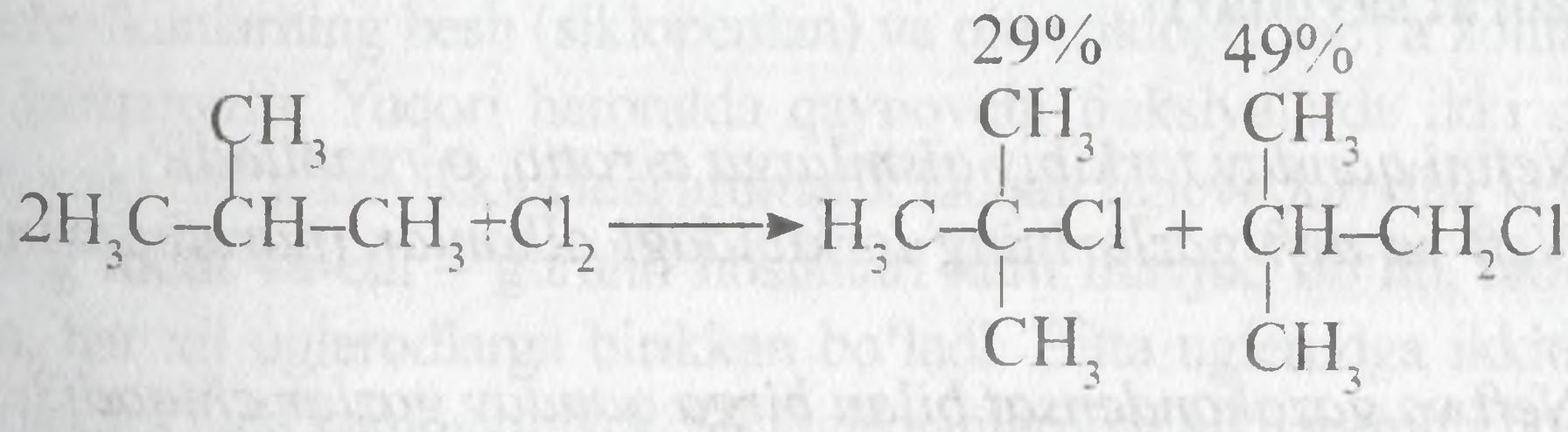
Xlor alkanlarga yorug‘likda, 300 ^{0}C haroratda ta’sir ettirilganda uglevodorodlardagi vodorodlar birin-ketin xlor atomlari bilan almashadi. Reaksiyani oltingugurt, yod, mis, qalay, surma xloridlari kabi katalizatorlar ishtirokida past haroratda ham o‘tkazish mumkin.

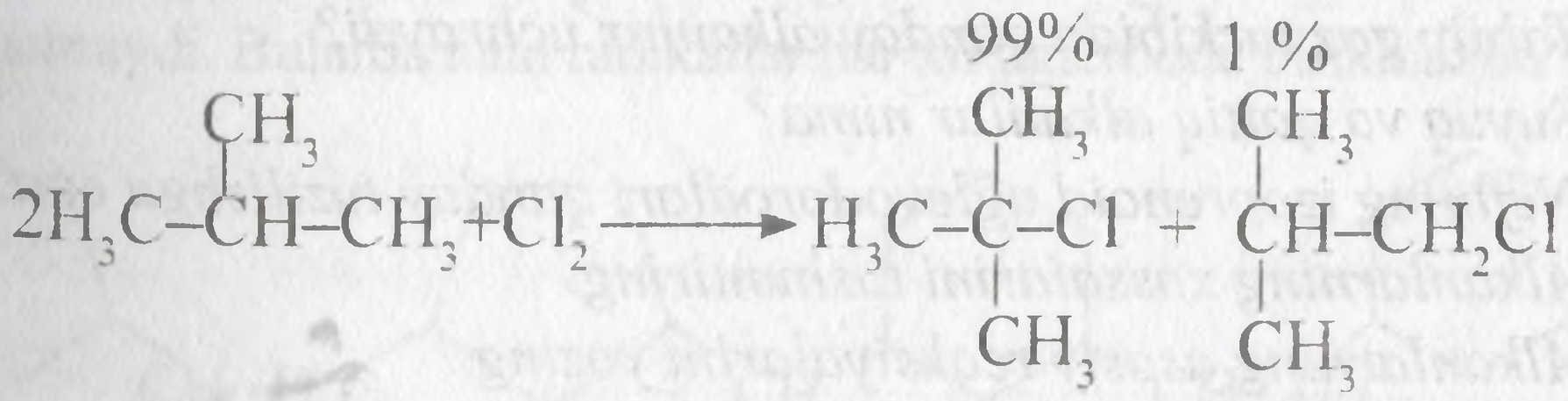
Masalan, metanning xlorlash reaksiyasi:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$
$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$$
$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$$

Xlor nur ta’sirida metan bilan reaksiyaga kirishsa portlash sodir bo‘lishi mumkin.

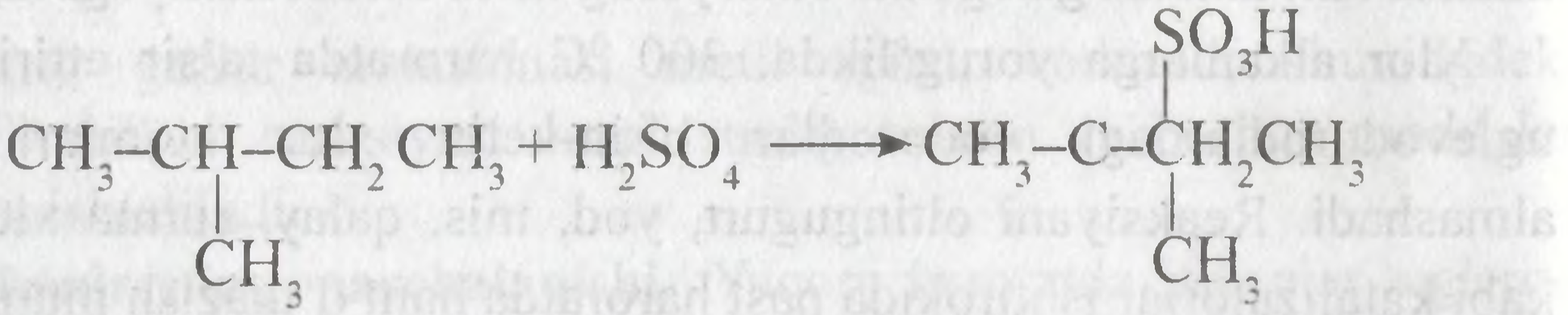
Xlorlash reaksiyasiga qaraganda bromlash reaksiyasi oson ketadi va mos ravishda mahsulot unumi ham yuqori bo‘ladi. Bunga misol qilib, 2-metilpropanni xlorlash va bromlash reaksiyalarini ko‘rish mumkin:



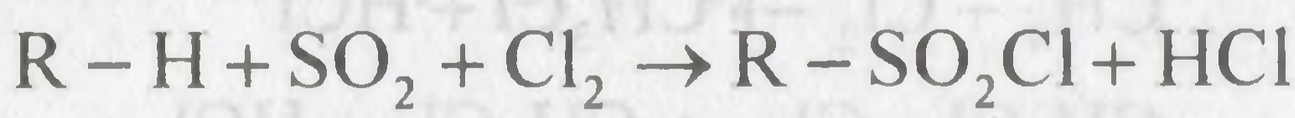


Alkanlarning ayniqsa xlorli birikmalari xalq xo‘jaligida keng qo‘llaniladi. Umuman, alkanlarni galogenlash orqali – erituvchilar, organik sintez jarayonlari uchun xomashyolar olinadi.

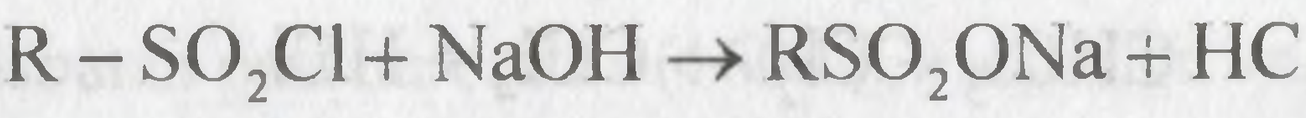
Sulfirlash. Alkanlar sekin sulfat kislotasi bilan qizdirilganda sul - firlanib sulfokislota hosil qiladi. Bu reaksiya uchlamchi uglerod atomli parafinlarda yaxshi ketadi:



Sulfoxlorlash. Sanoatda bu jarayon kogazin (sintinning yuqori haroratda qaynovchi fraksiyasi)ni sulfoxlorlash bilan boradi:

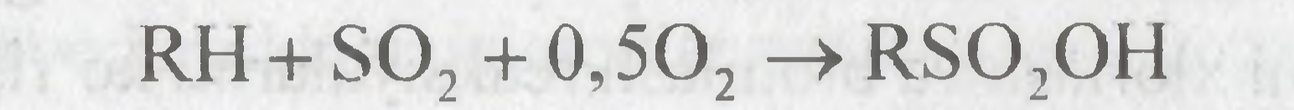


Sulfoxloridlarga ishqor ta’sir ettirib, sulfokislota tuzlari olinadi:



Hosil bo‘lgan sulfoxlorid tuzlari sun’iy yuvish vositalari olishda qo‘llaniladi.

Sulfooksidlash reaksiyasini amalga oshirishda yarim hajm kislorod ishlatilib, bu kuchli ekzotermik jarayondir:



Nazorat savollari

1. Neftni qanday tarkibiy qismlarga ajratib, o‘rganiladi?

2. Neft va neft gazlarining tarkibidagi alkanlar (parafinlar)ni tav- siflang.

3. Neft va gazokondensat bilan birga qanday gazlar chiqadi?

4. Tabiiy gaz tarkibida qanday alkanlar uchraydi?

5. Suyuq va qattiq alkanlar nima?

6. Neftning izoprenoid uglevodorodlari qanday tuzilishga ega?

7. Alkanlarning xossalarini tushuntiring.

8. Alkanlarning asosiy reaksiyalarini yozing.

VII BOB. NEFT TARKIBIDAGI SIKLOALKANLAR (NAFTEN UGLEVORODLAR)

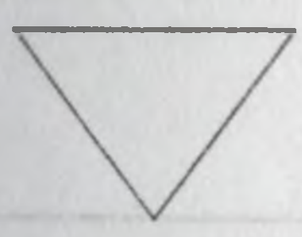
Sikloalkan (sikloparafin yoki naften)lar karbosiklik birikmalar sinfiga mansub bo‘lib, C_nH_{2n} umumiy formula bilan ifodalanadi. Bunda $n>3$ bo‘lishi shart.

Sikloalkanlarning neftdagi miqdori 25 – 75% ga ega bo‘lib, deyarli neftning barcha fraksiyasida mavjuddir. Faqat eng yuqori fraksiyalarda aromatik uglevodorodlar ko‘p bo‘lganligi uchun, ularning miqdori nisbatan kamayadi.

Sikloalkanlar ikki xil guruhga bo‘linishi mumkin: monosiklik va polisiklik sikloalkanlar.

Molekulasida uglerod atomi beshdan sakkizgacha bo‘lgan monosiklik sikloalkanlar, asosan, qaynash harorati 125 °C gacha bo‘lgan neft fraksiyasida ko‘p uchraydi. Ularning miqdori neftni qayerdan olinishiga qarab har xil bo‘ladi.

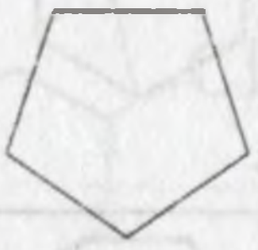
Sikloalkanlarni nomlashda tegishli to‘yingan uglevodorodlar nomi oldiga siklo- old qo‘shimchasi qo‘shib nomlanadi. Masalan:



Siklopropan



Siklobutan

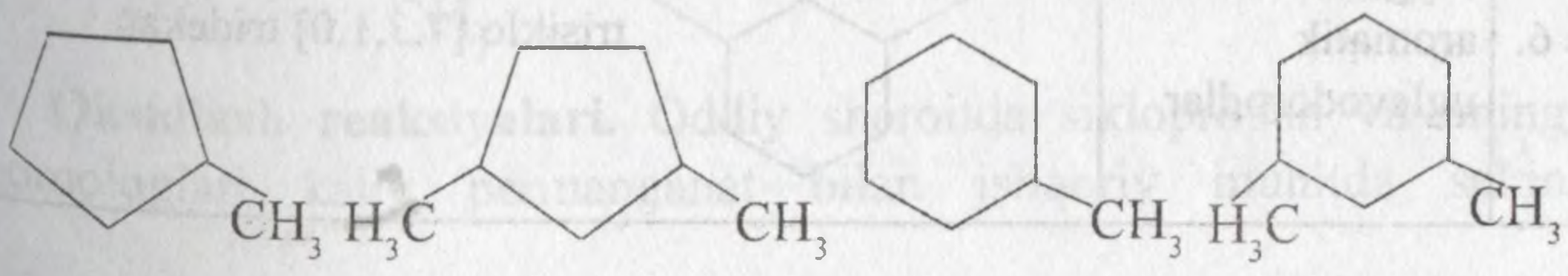


Siklopentan



Siklogeksan

Sikloalkanlarning besh (siklopentan) va olti (siklogeksan) a’zolilari nisbatan barqarordir. Yuqori haroratda qaynovchi fraksiyalarda ikki sikloalkanlar, yoki biri alkan ikkinchisi aromatik halqali uglevodorodlar uchraydi. Ularning metil va etil – guruhli hosilalari ham mavjud bo‘lib, radikallar, asosan, har xil uglerodlarga birikkan bo‘ladi. Bitta uglerodga ikkita radikal birikkani juda kam uchraydi. Siklogeksanlarning alkil guruhli hosilalari ko‘p uchraydi. Bularda ham radikallar har xil uglerodda birikkan bo‘ladi.

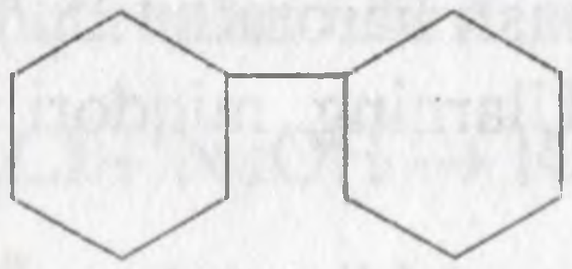
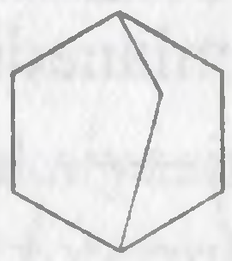
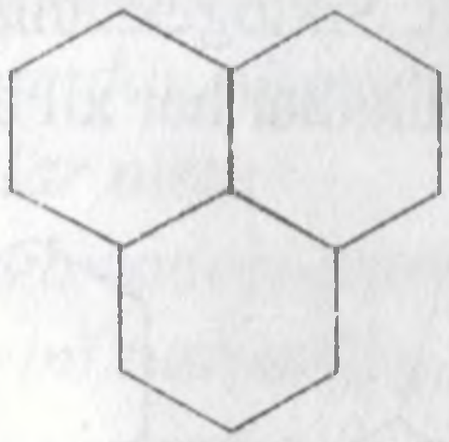


Neftlarning 400 °C dan yuqori qaynovchi fraksiyalarida polisiklik alkanlar ko‘p bo‘ladi. Ba’zi neftlarda ularning miqdori 70 – 80% massa. gacha bo‘lishi mumkin. Ular bir yoki bir necha halqali va yonlarida zanjirli radikallari bo‘ladi. Polisiklik alkanlar qattiq moddalardir.

Uch sikloalkanlardan neftdan topilgani adamantan va uning gomologlaridir. Adamantan kristall modda bo‘lib, 269 °C da suyuqlanadi.

Ba’zi neftlardan to‘rt va besh halqali uglevodorodlar topilgan. Polisiklik sikloalkanlarning yonlarida bir necha uglerodli zanjirlari bor. Zanjirlarning uzunligi har xildir. Polisiklik sikloalkanlar naften va aromatik halqalardan iborat.

Polisiklik sikloalkanlar quyidagi tuzilishlarga ega bo‘lishi mumkin:

1.	Kondensirlangan yadroli		dekalin ($C_{10}H_{18}$)
2.	O‘zaro birikkan (bisiklogeksan)		siklogeksil sillogeksan
3.	O‘zaro ko‘prik bog‘ hosil qilgan sikloalkanlar (norbornan)		norbornan
4.	Spiran birikmalar		dispiro [5,1,5,1] tetradekan
5.	Trisiklik uglevodorodlar		adamantan (uchsiklo [3,3,1,1] dekan
6.	Pergidro aromatik uglevodorodlar		trisiklo [7,3,1,0] tridekan

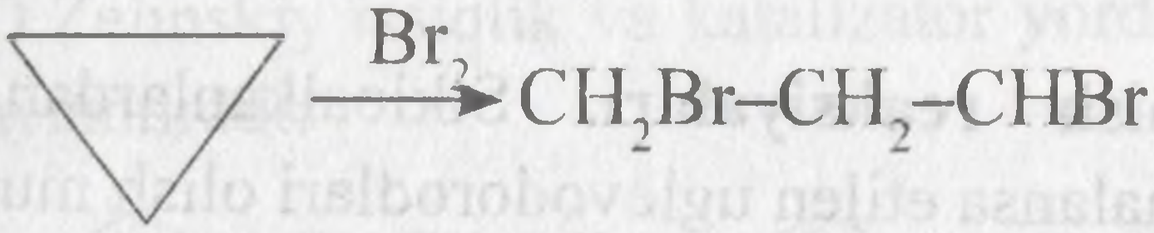
7.1. Sikloalkanlarning xossalari

Fizik xossasi. Sikloalkanlarning qaynash haroratlari uglerodlar soni shu sikloaklanga mos bo‘lgan to‘g‘ri zanjirli alkan va alkenlarnikidan yuqoriroq. Zichligi to‘g‘ri zanjirli alakanlarnikidan yuqori, aromatik uglevodorodlarnikidan kamroqdir. Fizik va kimyoviy xossalariga ko‘ra sikloalkanlarni quyidagi guruhlarga bo‘lish mumkin:

kichik ($C_3 - C_4$), oddiy ($C_5 - C_7$), o‘rta ($C_8 - C_{12}$) va katta ($>C_{12}$) halqali.

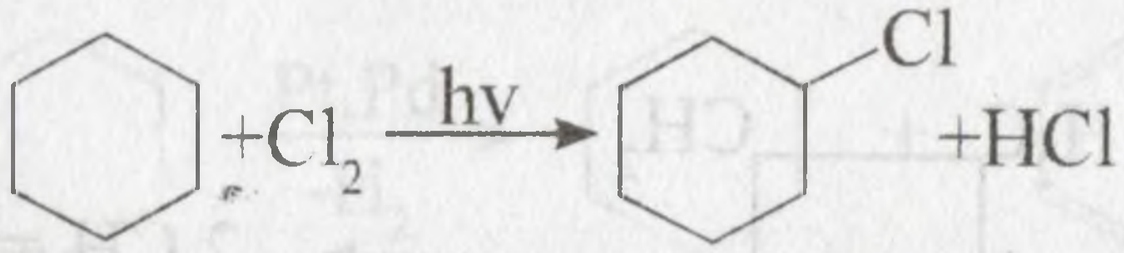
Kimyoviy xossalari. Galogenlash. Uch a’zoli sikloalkanlar, gidrogalogenlash, gipogalogenlash kabi kimyoviy jarayonlarga oson kirisha oladi. Reaksiya vaqtida C–C bog‘i uzilaib, halqa ochiladi.

Siklopropanga brom bilan ta’sir etilganda 1,3-dibrom propan hosil bo‘ladi:

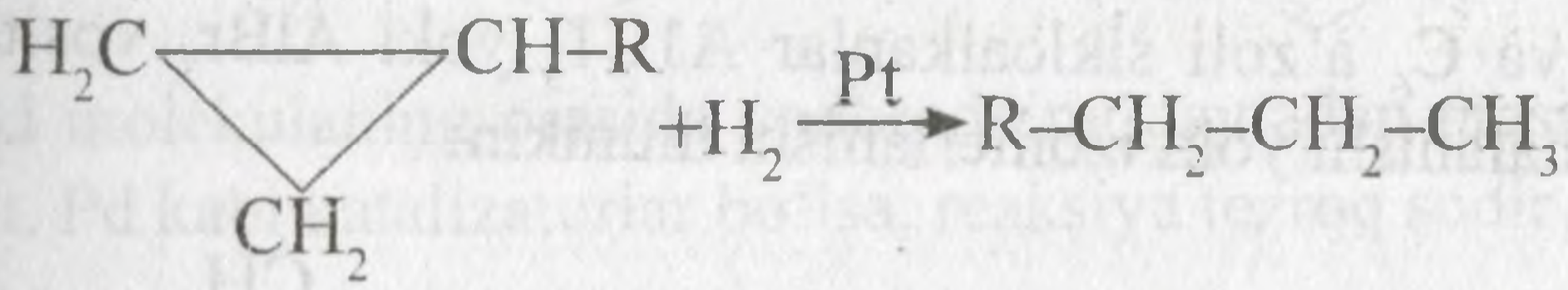


Siklobutan va uning gomologlari brom bilan faqat yuqori haroratlarda reaksiyaga kirishadi.

Siklopentan va siklogeksanga galogenlar ta’sir ettirilganda, halqa ochilmaydi va almashinish reaksiyasi sodir bo‘ladi:

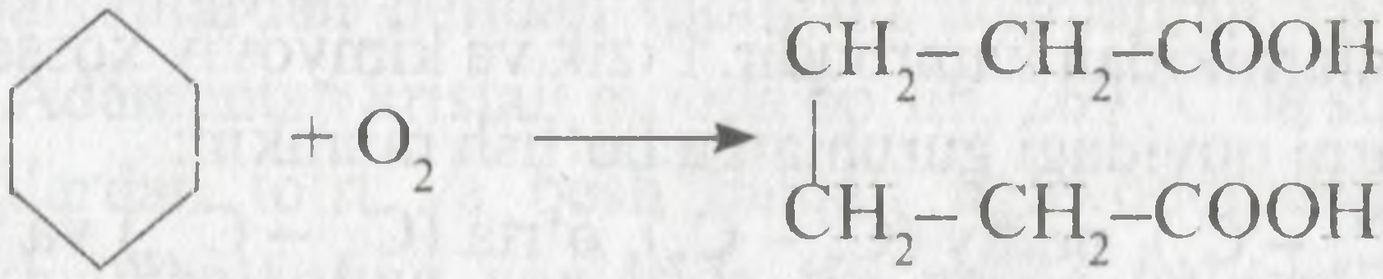


Vodorodning ta’siri. Siklopropan va uni gomologlariga vodorodning birikish reaksiyasi etilen uglevodorodlariga qaraganda qiyinchilik bilan boradi. Bu reaksiya yuqori haroratda platina, palladiy yoki nikel katalizatorlari ishtirokida borib, reaksiya natijasida to‘yingan uglevodorodlar hosil bo‘ladi:



Oksidlash reaksiyalari. Oddiy sharoitda siklopropan va uning gomologlari kaliy permanganat bilan ishqoriy muhitda sekin

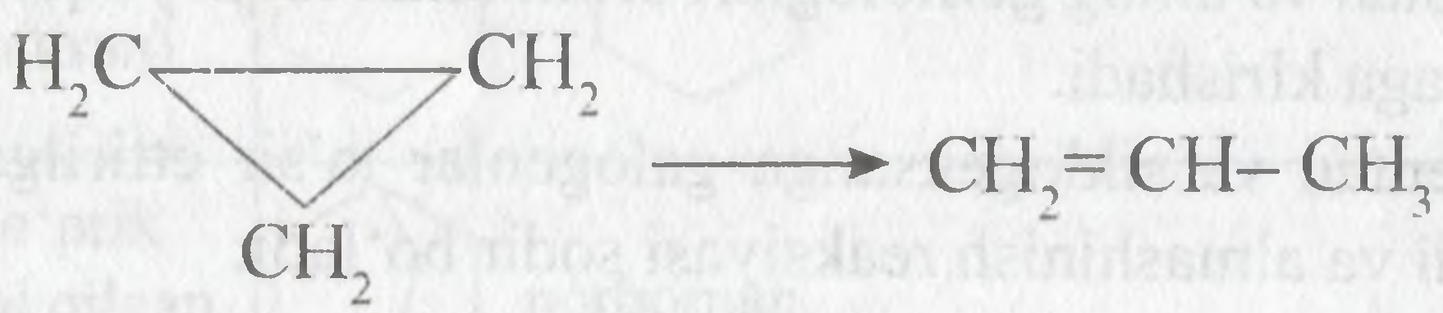
oksidlanadi. Siklobutan va undan yuqori sikloalkanlarda reaksiya bormaydi. Sikloalkanlarni kuchli oksidlovchilar yordamida oksidlash natijasida ikki asosli kislotalar hosil bo‘ladi:

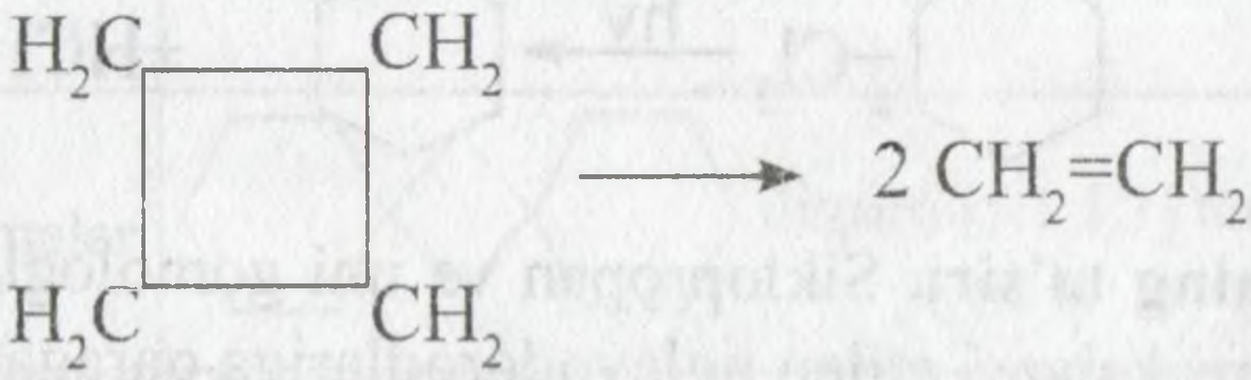


Neftdan olinadigan siklogeksandan kaprolaktam. naylon–4,6 va geksametilendiamin uchun xomashyo bo‘lgan adipin kislota sintez qilinadi.

Nitrolash. Besh va undan yuqori a’zoli sikloalkanlarni nitrolash reaksiyasi yuqori haroratda suyultirilgan nitrat kislota ishtirokida olib boriladi.

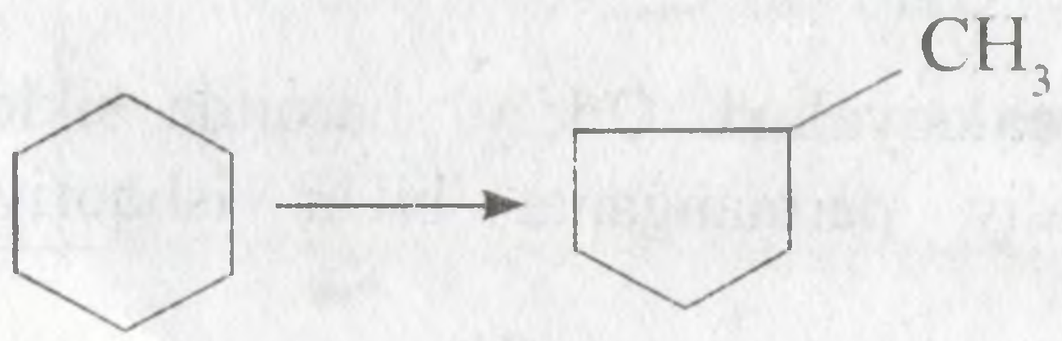
Izomerlanish reaksiyalari. Sikloalkanlardan yuqori harorat ta’sirida parchalansa etilen uglevodorodlari olish mumkin:



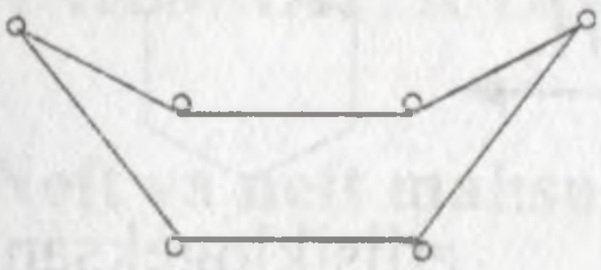


Yuqori haroratlarda besh va olti a’zoli sikloakanlar juda barqaror bo‘lib, sakkiz va undan yuqori a’zoli sikloalkanlar besh va olti a’zoli sikloalkanlar hosil qilib izomerlanadi.

C_5 va C_6 a’zoli sikloalkanlar $AlCl_3$ yoki $AlBr_3$ vositasida halqa kichkinalanishi yoki izomerlanishi mumkin:



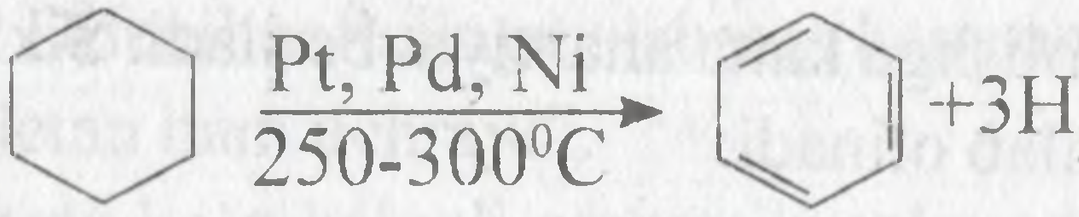
Yuqori a'zoli sikloalkanlarning molekulasi turli tekislikda joylashganligi sababli ular barqarordir. Masalan, siklogeksan molekulasi ikki xil – «qayiq» va «kreslo» ko'rinishida mavjud bo'lishi mumkin:

a)  b) 

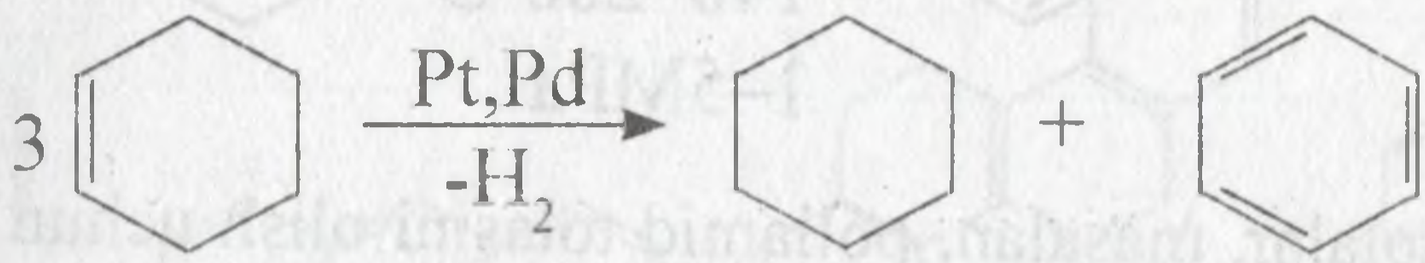
Siklogeksan molekulasining konformatsion ko'rinishi.
a) «qayiq» konformatsiyasi; b) «kreslo» konformatsiyasi

7.2. Katalizatorlar ishtirokidagi reaksiyalar

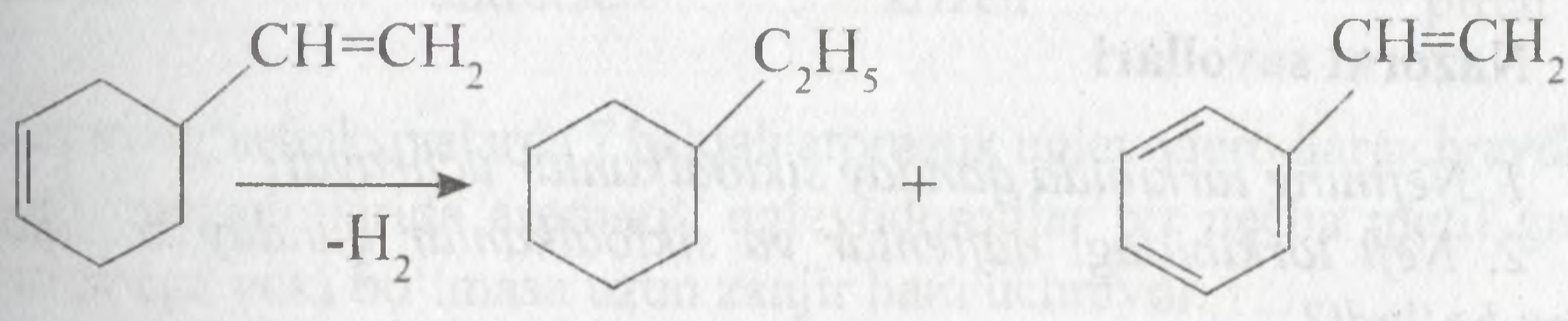
1911-yili N.D.Zelinskiy issiqlik va katalizator yordamida siklogeksanni benzolga aylantiradi:



a) bir moddaning molekulalarini orasida vodorodning qaytadan taqsimlanishi quyidagi ko'rinishda sodir bo'ladi:



Bu reaksiya oddiy sharoitda sodir bo'ladi:

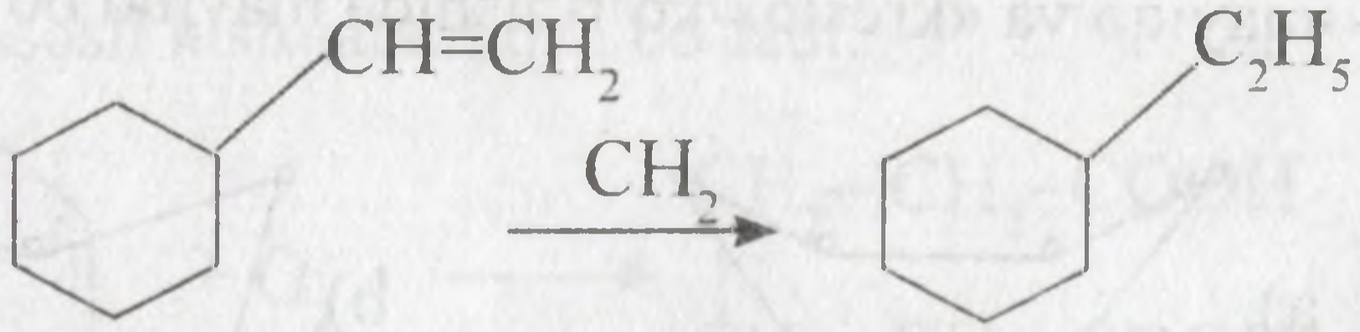


b) ikki molekulaning orasida vodorodning qaytadan taqsimlanishi; agarda Pt, Pd kabi katalizatorlar bo'lsa, reaksiya tezroq sodir bo'ladi:

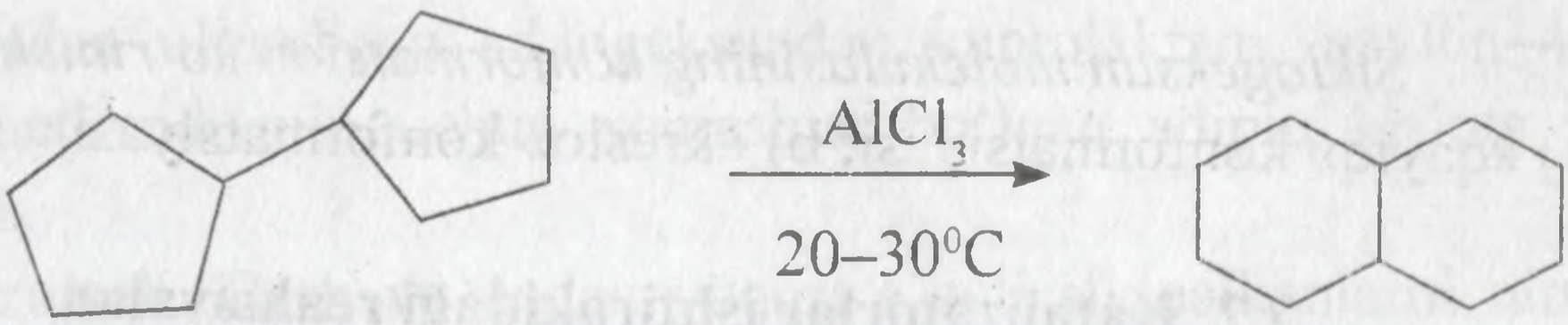


Bu xildagi reaksiyalar katalitik kreking jarayonida ham sodir bo‘ladi.

d) molekulaning ichida vodorodni qaytadan taqsimlanishi (gidrogenlovchi, degidrogenlovchi katalizatorlar ishtirokida):

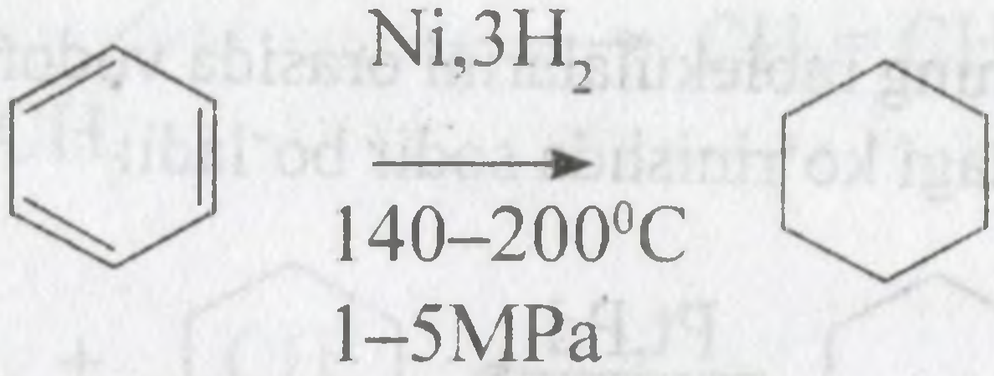


vinilsiklogeksan — etilsiklogeksan



disiklopentan — dekagidronaftalin

Sikloalkanlarni neftdan ajratib olish qimmatga tushadi. Shu sababli sintez usuli bilan olishga katta ahamiyat beriladi. Siklogeksan sanoatda benzolni gidrogenlab olinadi:



Sun’iy tolalar, masalan, poliamid tolasini olish uchun uglerod soni oltitadan ortiq (yetti, sakkiz, to‘qqizta uglerodli) halqalar monomerlar sifatida ishlatiladi. Ular kichik halqali sikloalkanlardan olinadi.

Nazorat savollari

1. Neftning tarkibida qanday sikloalkanlar uchraydi?

2. Neft tarkibidagi naftenlar va sikloalkanlar qanday xossalarga ega bo‘ladi?

3. Sikloalkanlar qanday usullar yordamida olinadi?

4. Sikloalkanlarning kimyoviy xossalarini yozing.

5. Bir va ko‘p sikloalkanlarni tavsiflang.

6. Olti burchakli sikloalkanlar qanday olinadi?

VIII BOB. NEFTLARNING TARKIBIDAGI ARENLAR (AROMATIK UGLEVODORODLAR)

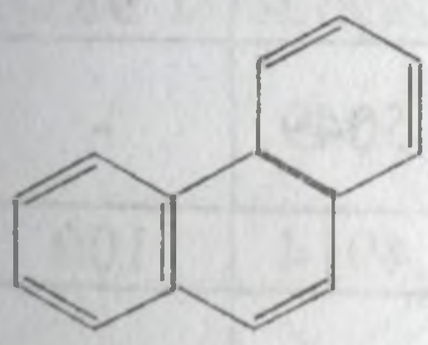
8.1. Neft va neft mahsulotlari tarkibidagi arenlar

Neft tarkibida aromatik uglevodorodlar (arenlar) ham mavjud bo‘lib, ularning miqdori parafin va sikloalkanlarga nisbatan kam. Ularning neftni qayerdan olinishiga qarab, 15 dan 50 % gacha bo‘ladi. Ular bir halqali va ko‘p halqali, yon zanjirli hamda naften halqasi bilan birikkan holda bo‘lishi mumkin.

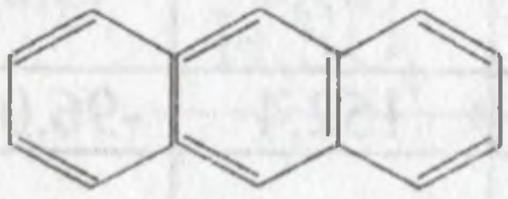
Benzin fraksiyasidagi aromatik uglevodorodlar yaxshi o‘rganilgan, ular benzol va uning gomologlaridan iborat.

Kerosin fraksiyasida benzollar bilan birga naftalinning gomologlari va difenil topilgan. Difenil naftalinga nisbatan kamroq bo‘lib, shuningdek, qisman difeniletan ham uchraydi.

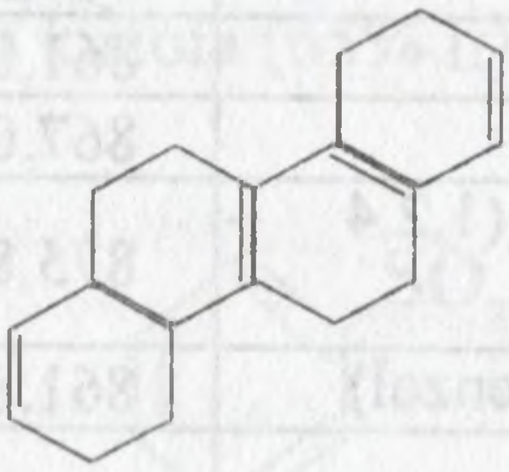
Og‘ir fraksiyalarda ko‘p halqali aromatik uglevodorodlar topilgan. Ularning vakillari:



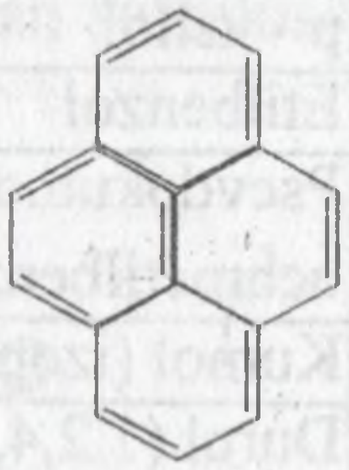
fenantren



antrotsen



xrizen

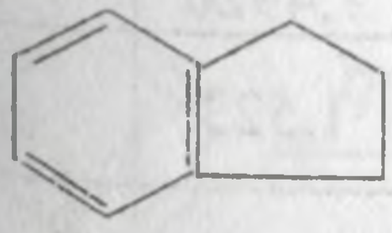


piren

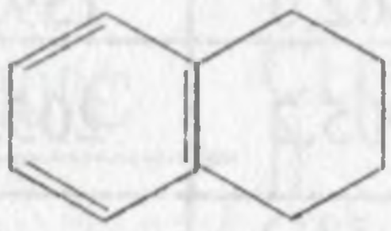
Yuqori og‘ir fraksiyalarda 7 halqali aromatik uglevodorodlar uchraydi.

Neft mahsulotlarida aromatik uglevodorodlar bir necha metil guruhlariga ega yoki bo‘lmasa uzun zanjir ham uchraydi.

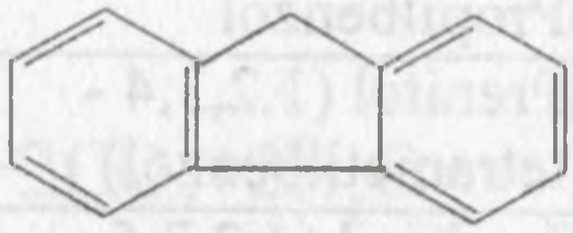
Arenlarning sikloalkanli birikmalari:



Indan



Tetralin



Fluoren

Bu xildagi uglevodorodlarning benzol halqasida metil guruhlari sikloalkanlarda esa uzun zanjirlar bo‘ladi.

8.2. Arenlarning fizik xossalari

Arenlarning zichligi va sindirish ko‘rsatkichlari alkan va sikloalkanlarga nisbatan yuqori. Ularning erish harorati molekulyar massasidan tashqari molekulyar tuzilishiga ham bog‘liq, ya’ni aren molekulalari simmetrik bo‘lgani sari kristallanish harorati ortib boradi. Masalan, benzolni kristallga tushish harorati +5,52°C, toluolniki esa –95°C, ksilol izomerlaridan eng simmetrigi bo‘lgan *p*-ksilol eng yuqori kristallanish haroratiga ega. Ksilollarning kristallga tushish harorati o-ksilol –25° C, m-ksilol –47 °C, p-ksilol –13° C, qaynash haroratlari ham bir - biridan farq qiladi (14-jadval).

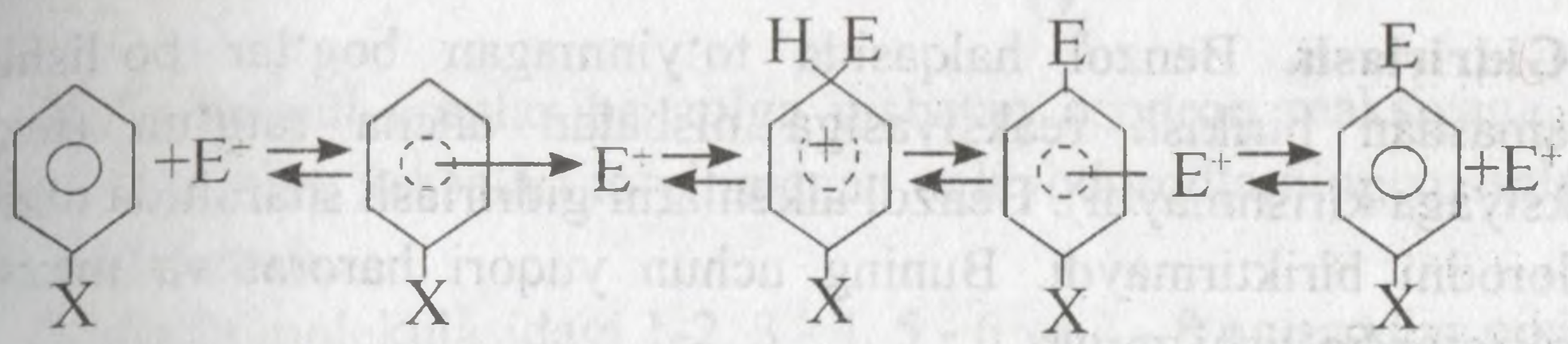
14-jadval

Arenlarning fizik xossalari

Uglevodorodlar	ρ^{20} kg/m^3	$t_{qay.}$, ^{0}C (0,1 MPa)	$t_{krist.}$ ^{0}C	n_D^{20}	Oktan soni
Benzol	879	80,1	-5,52	1,5011	106
Toluol	866,9	110,6	-95,0	1,4969	105
o - ksilol	880,2	144,4	-25,2	1,5054	100
m - ksilol	864,2	139,1	-47,9	1,4972	103
p - ksilol	861,0	138,4	-13,3	1,4958	103
Etilbenzol	867,0	136,2	-95,0	1,4959	98
Psevdokumol (1,2,4 – uchmetilbenzol)	875.8	169,4	-43,8	1,5049	-
Kumol (izoprilbenzol)	861,8	152,4	-96,0	1,4914	100
Durol (1,2,4,5– tetrametilbenzol)	-	169,8	-23,7	-	-
Difenil	-	255,6	96,0	-	-
Naftalin	-	218,0	80,3	-	98
Fenantren	-	340,1	992	-	-
Antratsen	-	342,3	216,0	-	-
Gemimellitol (1,2,3 - uchmetilbenzol)	894,4	176,1	-25,4	1,5139	-
Propilbenzol	862,0	159,2	-99,5	1,4920	-
Prenitol (1,2,3,4 - tetrametilbenzol)	905,2	205,0	-6,2	1,523	-
Izodurol (1,2,3,5 - tetrametilbenzol)	890,4	198,2	-23,7	1,5130	-

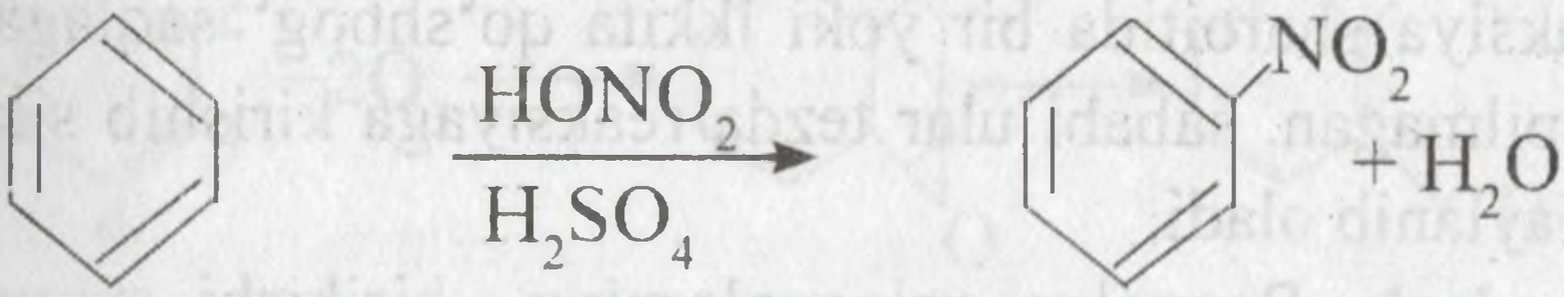
8.3. Arenlarning kimyoviy xossalari

Arenlar uchun elektrofil o‘rin olish reaksiyalari eng xarakterlidir. Bular: nitrolash, sulfurlash, galogenlash, alkillash, atsillash (Fridel–Krafts usuli), nitrozillash va shu kabilar. Yuqorida keltirilgan barcha reaksiya jarayonlarida mexanizm bir xilda boradi:

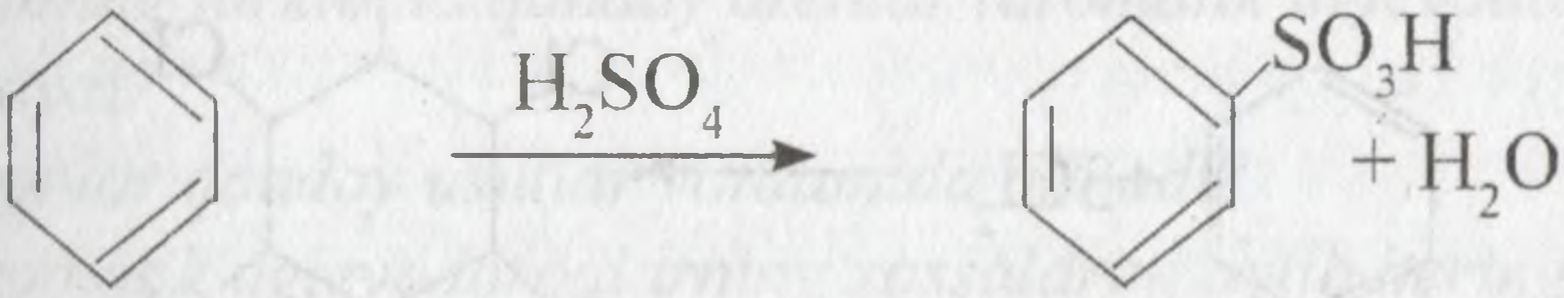


π-kompleks δ-kompleks

Nitrolash. Benzol va uning gomologlari konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi bilan 50 – 60 °C haroratda aromatik nitrobirikmalarni hosil qiladi:

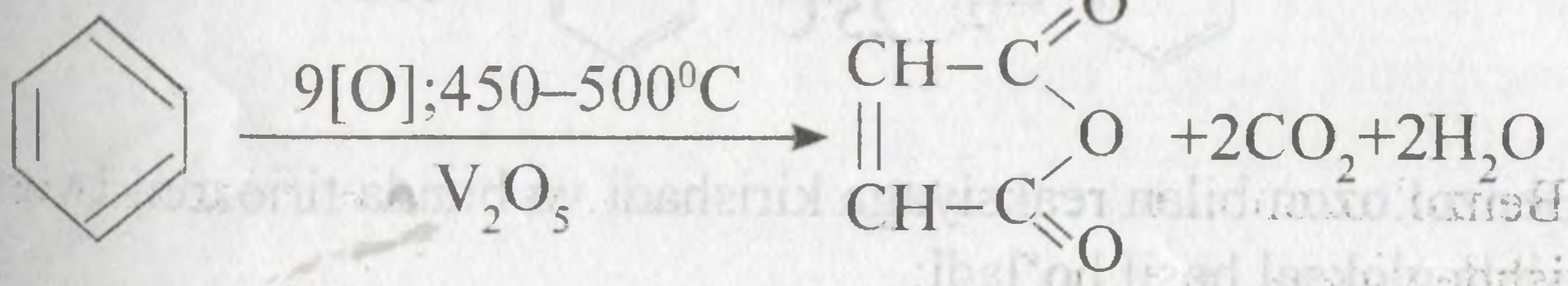


Sulfolash reaksiyasi. Arenlar sulfat kislota (65% li) bilan sulfokislotalar hosil qiladi:

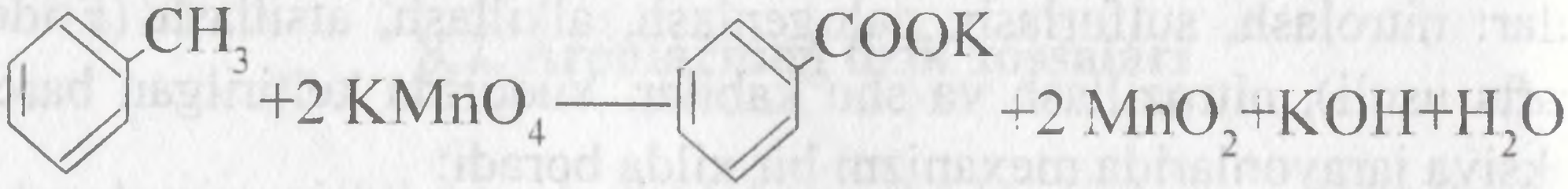


Oksidlanish reaksiyasi. Benzol oksidlovchilar ta’siriga chidamli bo‘lib, oddiy sharoitda kaliy permanganat, vodorod peroksid, xrom aralashmasi kabi kuchli oksidlovchilar ta’sir etmaydi.

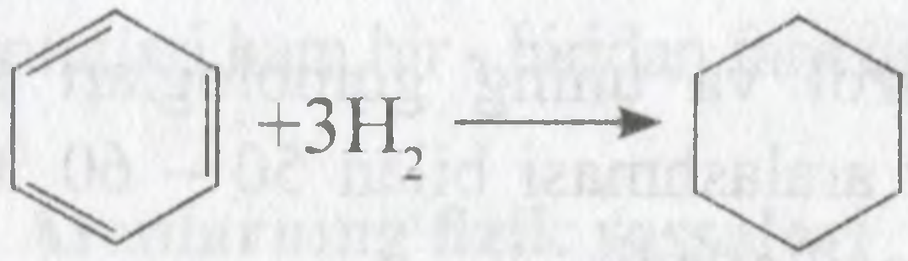
Benzol 450 – 500 °C da, V_2O_5 katalizatori ishtirokida kislorod bilan oksidlanganda malein angidiridi hosil bo‘ladi:



Toluolni kaliy permanganatning suvli eritmasida qizdirilib, benzoy kislotasi olinadi:

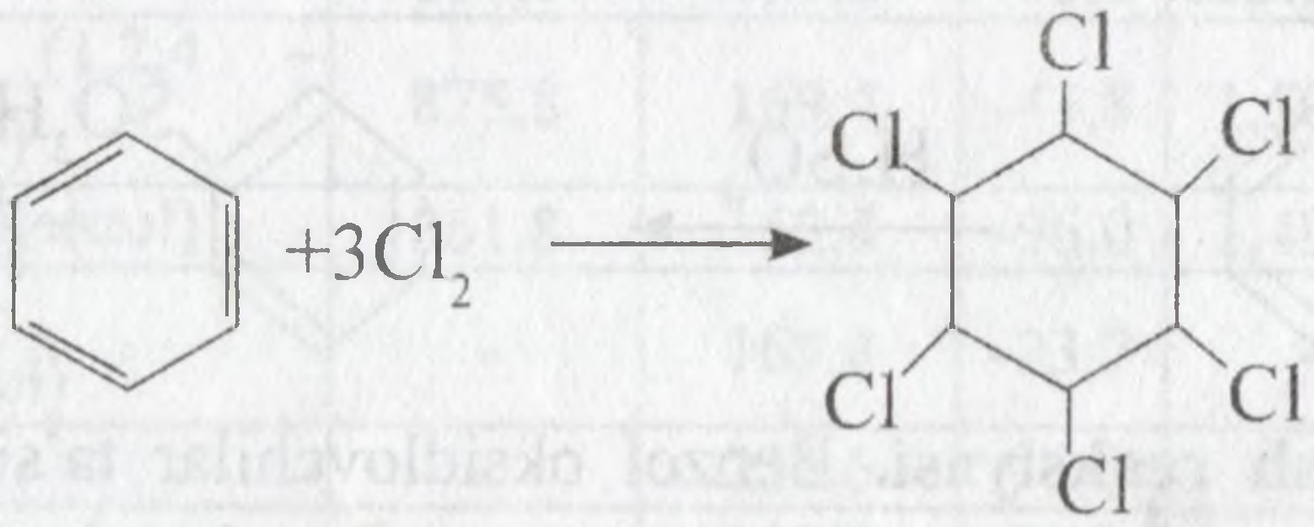


Gidrirlash. Benzol halqasida to‘yinmagan bog‘lar bo‘lishiga qaramasdan birikish reaksiyasiga nisbatan ancha turg‘un (tezda reaksiyaga kirishmaydi). Benzol alkenlarni gidrirlash sharoitida o‘ziga vodorodni biriktirmaydi. Buning uchun yuqori harorat va maxsus katalizator bo‘lishi zarur:

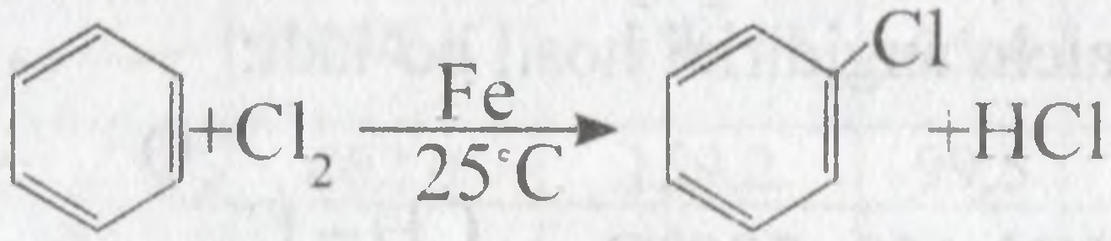


Bu reaksiya sharoitida bir yoki ikkita qo‘shbog‘ saqlagan benzol halqasi topilmagan, sababi ular tezda reaksiyaga kirishib siklogeksan halqasiga aylanib oladi.

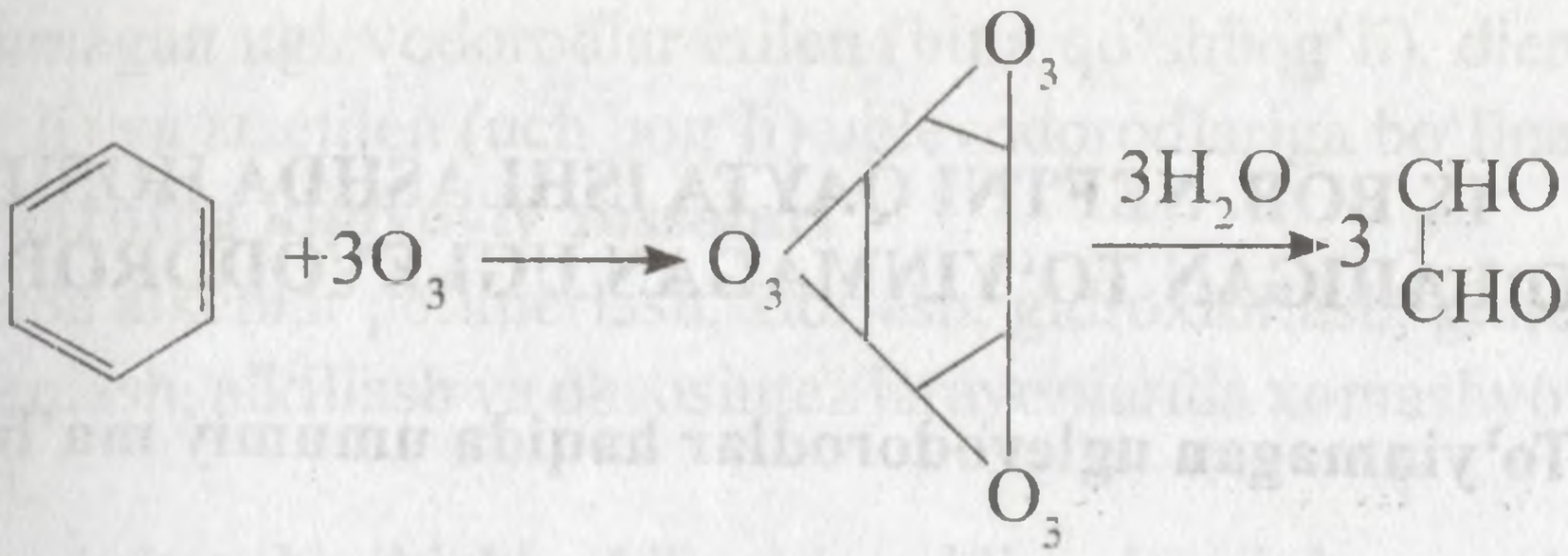
Galogenlash. Benzolga galogenlarning birikishi suyuq fazada, yorug‘lik ta'sirida radikal mexanizm bo‘yicha nisbatan osonlik bilan sodir bo‘ladi:



Agar Fe katalizatori ishtirokida borsa xlor benzol hosil bo‘ladi:



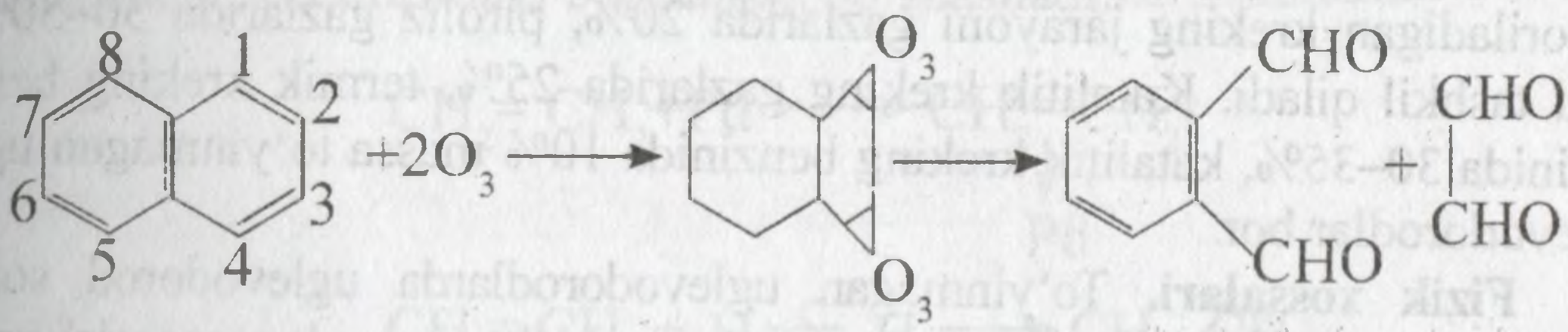
Benzol ozon bilan reaksiyaga kirishadi va bunda tiriozonid va mos ravishda gloksal hosil bo‘ladi:



Ko‘p halqali arenlar benzolga nisbatan osonroq reaksiyaga kirishadi. Ularning xossalari to‘yinmagan uglevodorodlarning xossalariga o‘xshab ketadi.

Naftalin molekulasidagi 1-2, 3 - 4, 5 - 6 va 7 - 8 uglerodlar orsidagi bog‘larda to‘yinmaganlik yaqqolroq ko‘rinib turadi va ularning uzunligi 2 – 3 va 6 – 7 uglerodlar orsidagi bog‘lardan qisqa bo‘ladi.

Naftalin ozon bilan benzolga nisbatan osonroq reaksiyaga kirishadi:



Nazorat savollari

1.Neftning tarkibida qanday arenlar (aromatik uglevodorodlar) uchraydi?
2. Arenlar qanday usullar yordamida olinadi?
3. Aromatik uglevodorodlarning xossalarini aytib bering.
4. Aromatik uglevodorodlarning neftkimyoviy sintezida ishlatilishiga misollar keltiring.

IX BOB. NEFTNI QAYTA ISHLASHDA HOSIL BO‘LADIGAN TO‘YINMAGAN UGLEVODORODLAR

9.1. To‘yinmagan uglevodorodlar haqida umumiy ma’lumotlar

To‘yinmagan uglevodordlar neftlarni tarkibida deyarli uchramaydi. Ular neftni qayta ishlashda hosil bo‘lib, neft kimyoviy sintez va organik sintez sanoatida muhim xomashyo hisoblanadi.

To‘yinmagan uglevodorodlar sanoatda alohida qurilmalarda olinadi. Bundan tashqari, ba’zi bir jarayonlarda ikkilamchi mahsulot sifatida hosil bo‘ladi.

Kreking va piroliz jarayonlarida hosil bo‘ladigan gazlarda ko‘p miqdorda to‘yinmagan uglevodorodlar mavjud bo‘lib, bosim ostida olib boriladigan kreking jarayoni gazlarida 20%, piroliz gazlarida 30–50% ni tashkil qiladi. Katalitik kreking gazlarida 25%, termik kreking benzinida 30–35%, katalitik kreking benzinida 10% massa to‘yinmagan uglevodorodlar bor.

Fizik xossalari. To‘yinmagan uglevodorodlarda uglevodorod soni $C_2 – C_4$ – gaz holatida, $C_5 – C_{17}$ – suyuq moddalar va undan yuqorisi qattiq moddalardir. To‘g‘ri zanjirli to‘yinmagan uglevodorodlar shu turdagi mos to‘yingan uglevodorodlarga nisbatan pastroq haroratda qaynaydi, erish harorati ham pastroq, zichligi esa yuqoriroqdir. Ularning molekulyar massalari ortib borishi bilan qaynash va suyuqlanish haroratlari, zichligi, nur sindirish ko‘rsatkichi ortib boradi. Shuningdek, to‘g‘ri zanjir hosil qilib tuzilgan uglevodorodlar tarmoqlangan zanjir hosil qilib tuzilgan izomerlariga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi. Shu xossalariga ko‘ra aralashmadan alkenlar ajratib olinadi. Sis - izomerli alkenlar transizomeriga nisbatan yuqoriroq haroratda qaynaydi. To‘yingan uglevodorodlar suvda juda kam eriydi.

9.2. To‘yinmagan uglevodorodlarning kimyoviy xossalari

To‘yinmagan uglevodorodlar deb uglerodlarning soni to‘yingan uglevodorodlarnikiga teng bo‘lib, vodorodlarning soni to‘yingan uglevodorodlarnikidan 2, 4, 6 taga kam bo‘lgan uglevodorodlarga aytiladi.

To‘yinmagan uglevodorodlar etilen (bitta qo‘shbog‘li), dien (ikkita qo‘shbog‘li) va atsetilen (uch bog‘li) uglevodorodlariga bo‘linadi.

Alkenlarning kimyoviy xossalari

Sanoatda alkenlar polimerlash, xlorlash, gidroxlorlash, gidrotatsiya, degidrogenlash, alkillash va oksosintez jarayonlarida xomashyo sifatida ishlatiladi.

Vodorodning birikishi. Alkenlar oddiy sharoitda maydalangan platina, palladiy yoki nikel katalizatorlari yordamida vodorod bilan birikadi:

$$CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pd} CH_3 - CH_3$$

Bu jarayonda etilen katalizator yuzasida yutilib π-bog‘larning uzilishini osonlashtiradi. Vodorod ham katalizator yuzasida yutiladi, natijada H – H orasidagi bog‘lanish bo‘shashadi:

$$CH_2 = CH_2 + Pd \longrightarrow CH_2 = CH_2 \downarrow Pd$$

$$CH_2=CH_2 + H \diagup\!\diagdown H \longrightarrow CH_3-CH$$

(Pd ... Pd)

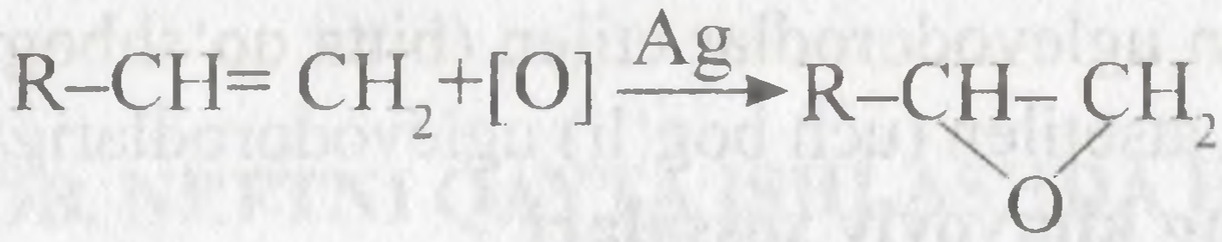
Etilenga qaraganda etilenning gomologlari vodorodni oson biriktirib oladi.

Oksidlash va ozonlash. Alkenlar kislorod bilan katalizatorlar vismut, molibden, vanadiy oksidlari ishtirokida 380 – 450 °C haroratda oksidlansa, to‘yinmagan spirtlar, karbonilli birikmalar va kislotalar hosil bo‘ladi:

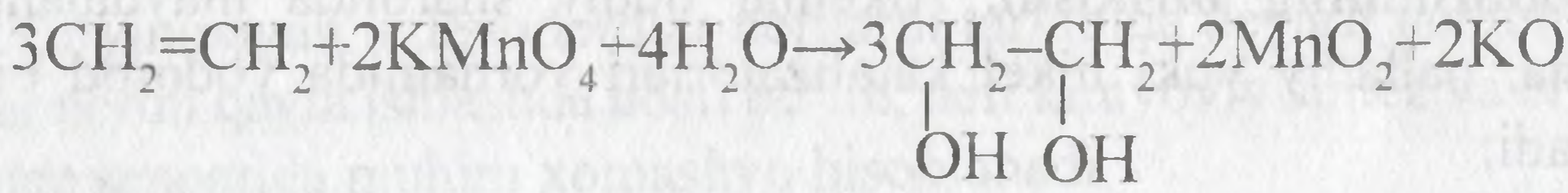
$$CH_2=CH-CH_2-H \xrightarrow{O_2} CH_2=CH-CH_2-O-OH \xrightarrow{-OH^+}$$

$$\longrightarrow CH_2=CH-CH_2-O\cdot \begin{cases} \longrightarrow CH_2=CH-CH_2OH+R\cdot \\ \longrightarrow CH_2=CH-CHO+H\cdot \end{cases}$$

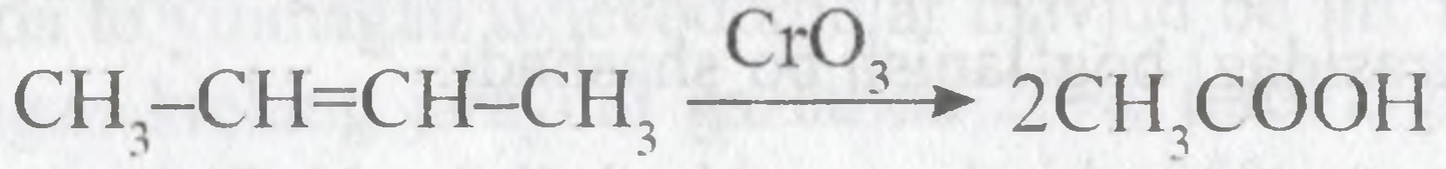
Agar oksidlashda kumush katalizatoridan (Ag molekulyar kislorodni atomar holatga o‘tkazadi) foydalanilsa, epoksidlar hosil bo‘ladi:

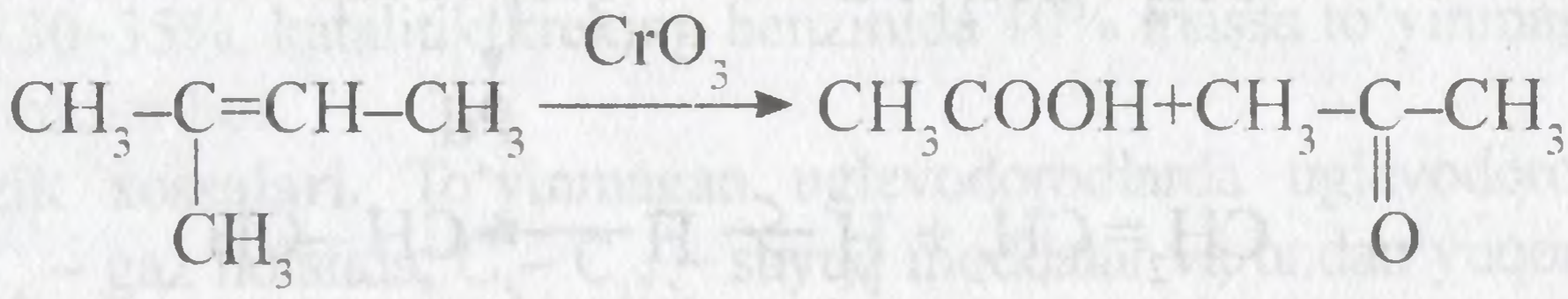


Alkenlar kaliy permanganatni suvli eritmasi ishtirokida oksidlanib ikki atomli spirtlar hosil qiladi:

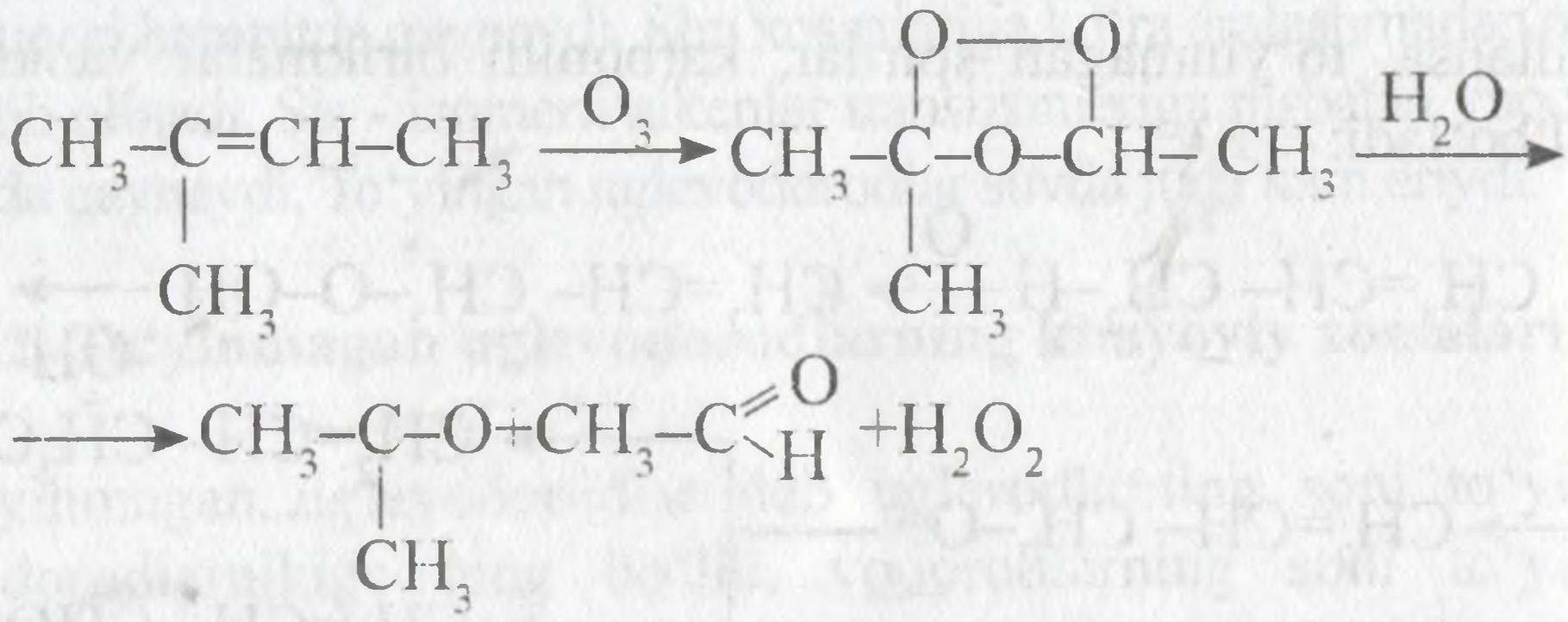


Xromat kislota, nitrat kislota kabi kuchli oksidlovchilar ta'sirida alkenlar molekulasidagi qo'shbog'lar uziladi hamda kislotalar yoki keton va kislota aralashmali mahsulot hosil qiladi:





Ozonlash. Alkenlar ozon bilan ozonidlarni hosil qiladi. Ozonidlar beqaror birikmalar bo'lib, tashqi ta'sir natijasida portlaydi. Ozonidlarga suv bilan ta'sir ettirilganda karbonilli birikmalar va vodorod peroksidga parchalanadi:



Shuningdek, alkenlarni oksidlash orqali etilen oksidi, sirka aldegidi va akrolein olinadi:

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{Ag} H_2C\!-\!CH_2 \quad (O)$$

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{PdCl_2} CH_3CHO$$

$$CH_2=CH-CH_3 \rightarrow CH_3=CH-CHO$$

Propilenning ammiak bilan aralashmasini oksidlash orqali kimyoviy tolalar va sintetik kauchuk olishda muhim xomashyo bo‘lgan – akrilonitril olinadi:

$$CH_2=CH-CH_3+NH_3+1{,}5O_2 \rightarrow CH_2=CH-CN+3H_2O$$

Galogenlash va gidroxlorlash. Alkenlar galogenlar bilan oson birikadi:

$$R-CH=CH_2+Br_2 \rightarrow R-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH_2}$$

Alkenlar xlor yoki gidroxlorni biriktirib muhim ahamiyatga ega bo‘lgan erituvchilar va xomashyolar olinadi:

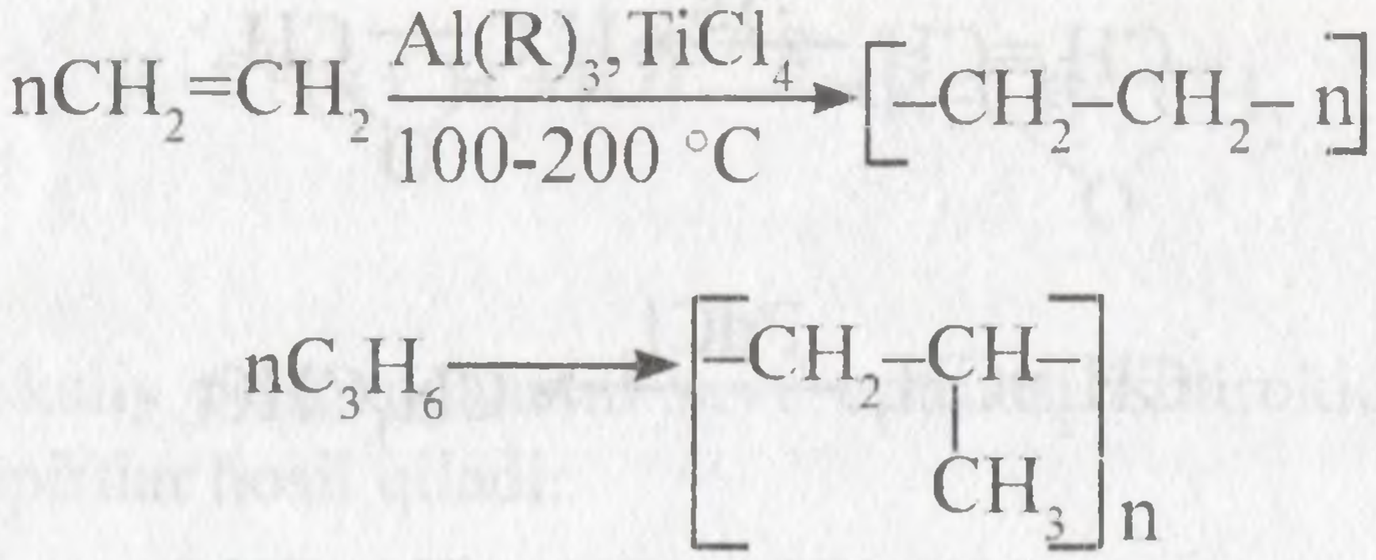
$$CH_2=CH_2 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,H_2O} \underset{Cl}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2} \rightarrow CH_2=CHCl$$

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3-CHCl$$

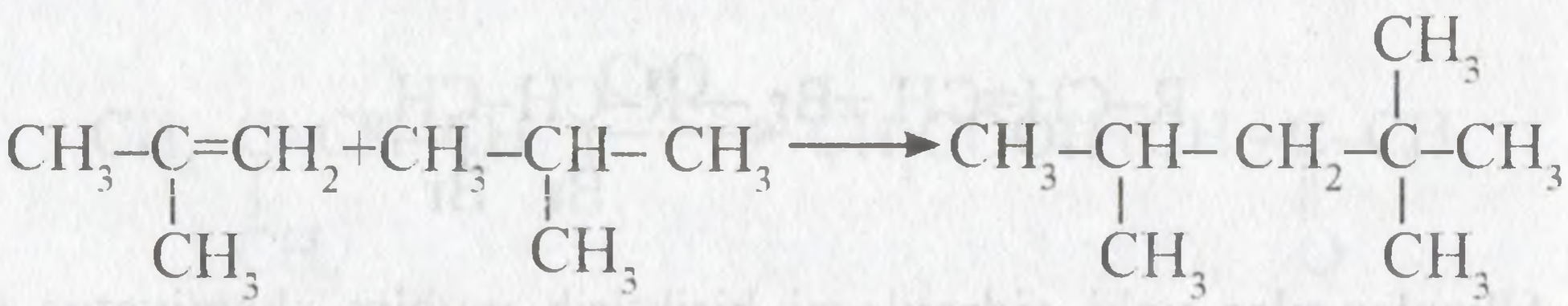
Gidratatsiyalash. Alkenlar kislotali katalizatorlar ishtirokida suv bug‘i bilan spirtlar hosil qiladi:

$$R-CH_2=CH_2+H_2O \rightarrow CH_3-CH_2-OH$$

Polimerlanish. Alkenlarni polimerlash orqali polietilen, polipropilen va poliizobutilen kabi qimmatbaho polimer mahsulotlar olinadi:



Alkillash. Fosfor yoki sulfat kislota ishtirokida parafinlarni biriktirib olish xususiyatiga ega. Bu reaksiya natijasida sanoatda yuqori oktanli motor yoqilg'isi olishda foydalaniladi:



Alkenlarni ajratib olish. Alkenlarni aralashmadan ajratib olish quyidagi bosqichlardan iborat:

1. Piroliz gazini maxsus kompressorlarda yuqori bosim ostida siqib (3–4 MPa) C_5 va undan yuqori uglevodorodlardan ajratib olinadi.

2. Gazlar H_2S, SO_2 va oltingugurt birikmalaridan tozalanadi. Oltingugurt birikmalari monoetanolaminning suvdagi eritmasi yordamida eritib olinadi:

3. Gazlarni quritish. Suvdan dietilenglikol yordamida tozalanadi, qolgan qismini NaA seolitda adsorbsiya qilib quritiladi.

4. Etan - etilen va propan - propilen fraksiyalarini ajratib olingandan keyin, atsetilen va metilatsetilenlarni tanlab ta'sir etuvchi erituvchilar yordamida ajratib olinadi. Yoki maxsus katalizator yordamida atsetilenni (etilengacha) gidrogenizatsiya qilinadi.

5. Piroliz gazini C_2, C_3, C_4 gazlariga bo'lib, ulardan alkenlarni ajratib olinadi. Bu jarayon rektifikatsiya bilan bajariladi.

Gaz aralashmasidan vodorod va metanni ajratib olish uchun bosim ostida past haroratda rektifikatsiya qilinadi. Etan-etilen va propan-propilen fraksiyalaridan etilen va propilenlarni rektifikatsiya yordamida ajratib olinadi.

C_4 – fraksiyasidagi gazlarning qaynash haroratlari bir - biriga yaqin bo'lgani uchun ularni retifikatsiya usuli bilan ajratish qiyin. Aralashmadan alkenlarni erituvchilar yordamida ajratib olinadi. Tanlab ta'sir etuvchi erituvchilar sifatida dimetilformamid, N-metilpirrolidon va boshqalar ishlatiladi. Butilenlarni izobutilendan seolitlarda ajratiladi.

9.3. Alkadienlarning kimyoviy xossalari

Dien uglevodorodlar bug' muhitda olib boriladigan kreking va piroliz jarayonlari mahsulotlarida tarkibida 5 dan 10% gacha uchraydi.

Alkadienlar qo'shbog'larning o'zaro joylashuviga qarab 3 guruhga bo'linadi:

1. Molekulada qo'shbog'lar ketma-ket joylashgan dienlar:

$CH_2=C=CH_2$ – allen; $CH_3–CH=C=CH_2$ – metilallen.

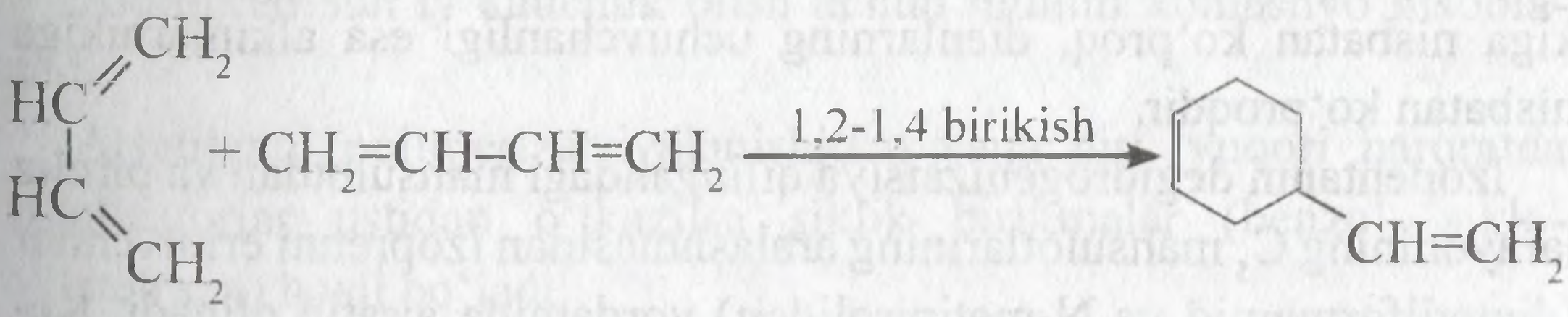
2. Qo'shbog'lari tutash bo'lgan dienlar:

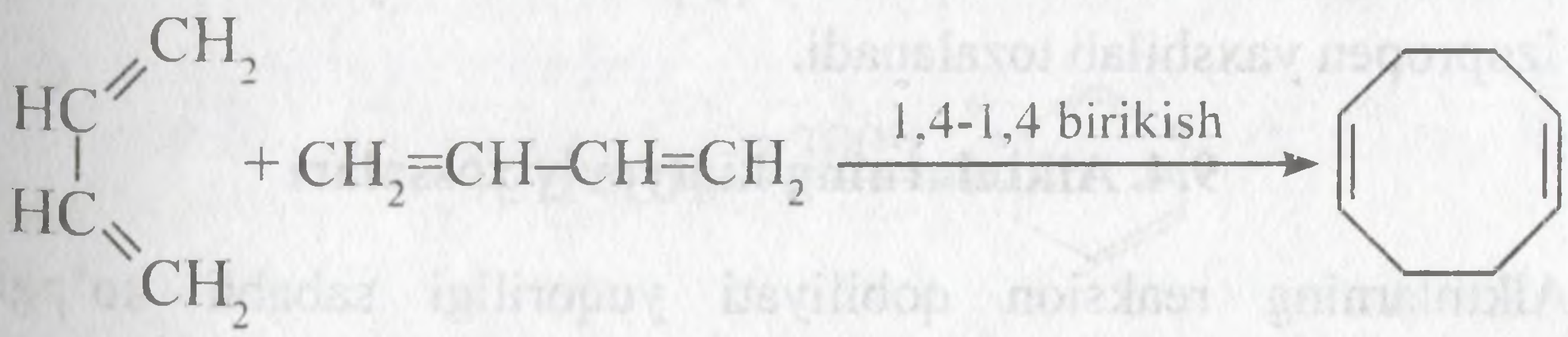
$CH_2=CH–CH=CH_2$ – divinil; $CH_2=C(CH_3)–CH=CH_2$ – izopren.

3. Ajratilgan qo'shbog'li dienlar:

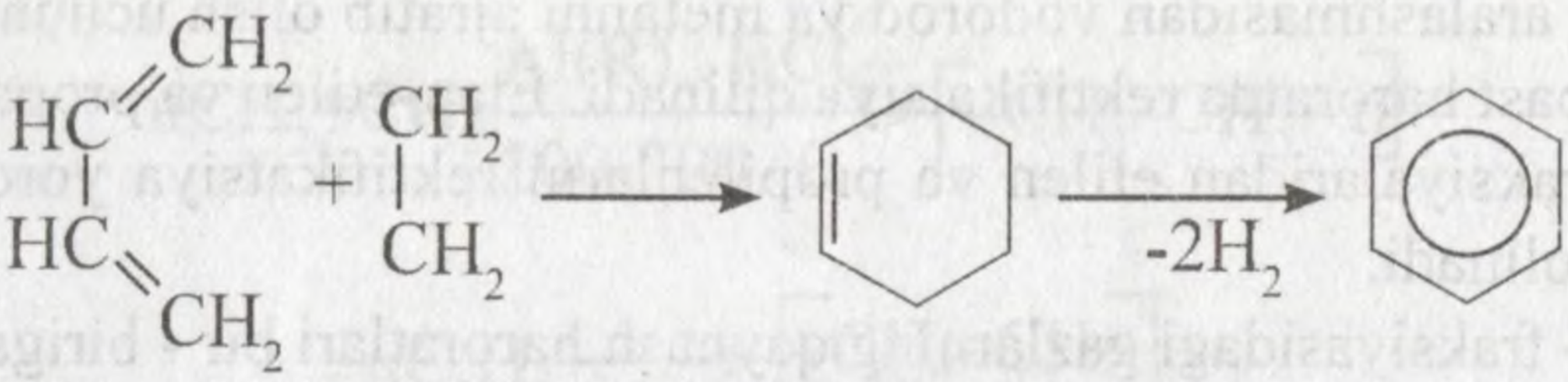
$CH_2 = CH – CH_2 – CH_2 – CH = CH_2$ – diallil

Dimerlanish. Alkadienlar qizdirilganda o'zaro birikib halqali uglevodorodlar hosil qiladi:





Dien sintezi reaksiyasi. Dienlarga xos bo'lgan reaksiyalardan yana biri dien sintezi deb ataladi (Dils - Alder reaksiyasi);



Neft mahsulotlarini yuqori haroratda qayta ishlanganda suyuq mahsulotlaridagi aromatik uglevodorodlarning hosil bo‘lishi shu reaksiya natijasida bo‘lsa kerak deb hisoblanadi.

Polimerlanish. Dienlar osonlik bilan polimerlanish reaksiyasiga kirishadi:

$$nCH_2 = CH - CH = CH_2 \rightarrow [-CH_2 - CH_2 = CH - CH_2 -]_n$$

Bu reaksiya sun’iy kauchuk olish jarayonining asosidir. Xomashyo sifatida 1,3 - butadien va 2-metil -1,3 - butadien (izopren) ishlatiladi:

Alkadienlarni ajratib olish. C_4 va C_5 uglevodorodlarning qaynash haroratlari bir biriga yaqin bo‘lganligi sababli aralashmadan butadien va izoprenni rektifikatsiya usuli bilan ajratib olish mumkin emas. Taklif etilgan usullarning eng samaradorligi: erituvchilar (dimetilformamid yoki N-metilpirrolidon) yordamida alkadien va alkinlarni aralashmadan ajratib olinadi. Ikkinchi bosqichda kolonnaning ustki qismidan dienlar ketadi, kubda alkinlar qoladi.

N-metilpirrolidonda alkan va alkenlarning uchuvchanligi dienlarnikiga nisbatan ko‘proq, dienlarning uchuvchanligi esa alkinlarnikiga nisbatan ko‘proqdir.

Izopentanni degidrogenizatsiya qilingandagi mahsulotdan va piroliz jarayonining C_5 mahsulotlarining aralashmasidan izoprenni erituvchilar (dimetilformamid va N-metipirolidon) yordamida ajratib olinadi. Kevin izopropen yaxshilab tozalanadi.

9.4. Alkinlarning kimyoviy xossalari

Alkinlarning reaksion qobiliyati yuqoriligi sababli ko‘pgina kimyoviy reaksiyalarga (birikish, polimerlanish, kondensatsiya va boshqalar) oson kirishadi. Alkinlarning fizik xossalari uchbog‘ning joylashuviga bog‘liq bo‘ladi.

Atsetilen uglevodorodlarining zichligi hamda nur sindirish ko'rsatkichlari tegishli olefinlar va parafinlarnikiga qaraganda katta.

Atsetilen, metil va etilatsetilenlar oddiy sharoitda gazsimon, dimetilatsetilendan boshlab esa suyuq holatda bo'ladi. Yonganda harorat 3000 °C gacha yetadi.

Atsetilen va uning gomologlari reaksiyaga osonlik bilan kirishadi. Atsetilen Ag va Cu bilan ta'sirlashib, portlovchi birikma $CuC \equiv CCu$ metall atsetilenidlar hamda oddiy sharoitda havo kislorodi bilan portlovchi aralashma hosil qiladi.

Vodorod birikishi. Atsetilenga Ni, Pd, Pt kabi metallar ishtirokida vodorod ta'sir ettirilganda, etilenga aylanadi:

$$2HC = CH \xrightarrow[Pd]{H_2} CH_2 = CH_2$$

Polimerlanishi. Atsetilenni 80 °C da CuCl va NH_4Cl ning HCl li eritmasidan o'tkazilganda vinilatsetilen hosil bo'ladi:

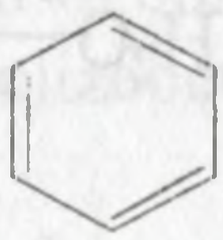
$$2HC \equiv CH \xrightarrow[80^\circ C]{CuCl, NH_4Cl, HCl} CH_2 = CH - C \equiv CH$$

Vinilatsetilen osonlik bilan HCl ni biriktiradi va xlorprenga aylanadi:

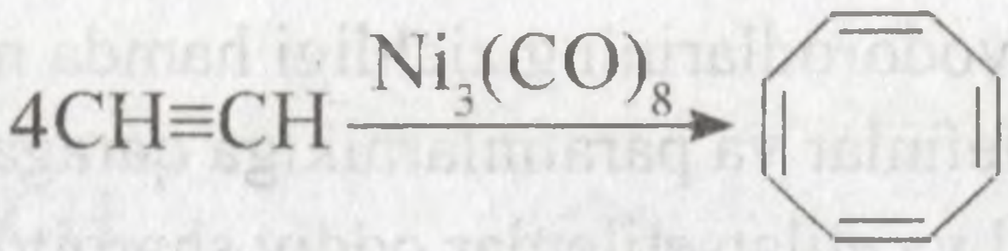
$$CH_2 = CH - C \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = CH - CCl = CH_2$$

Xloropren sun'iy kauchuk olish uchun muhim xomashyo hisoblanadi.

Atsetilenni polimerizatsiyalanishidan yana biri, yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilsa siklik birikmalar (benzol, siklooktatetraen) hosil bo'ladi:

$$3CH \equiv CH \xrightarrow{>300^0C}$$ 

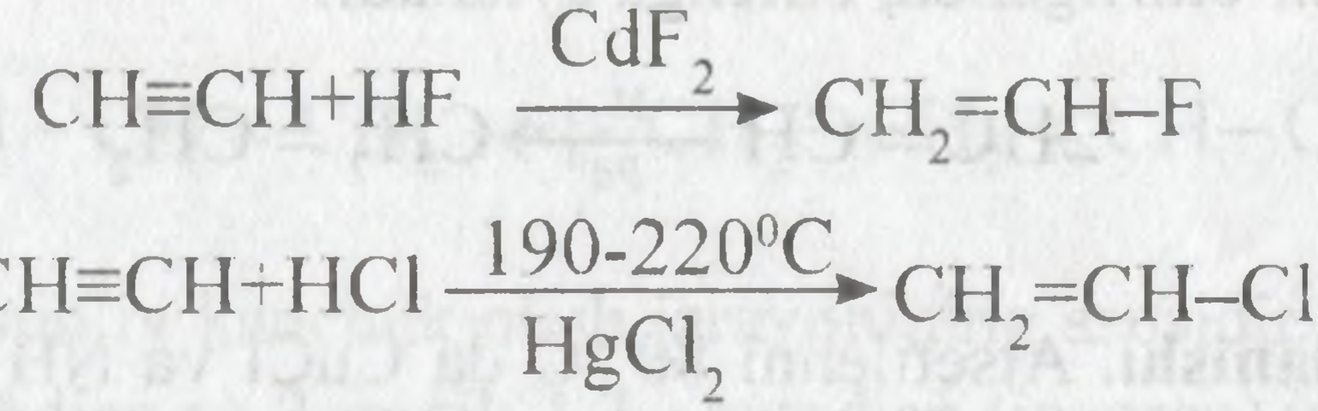
Atsetilen nikel, kobalt karbonillari yoki mis ishtirokida o'zaro birikib, siklooktatetraenni hosil qiladi:



Galogenlash. Atsetilenga galogenlarni biriktirishidan erituvchilar olish mumkin:

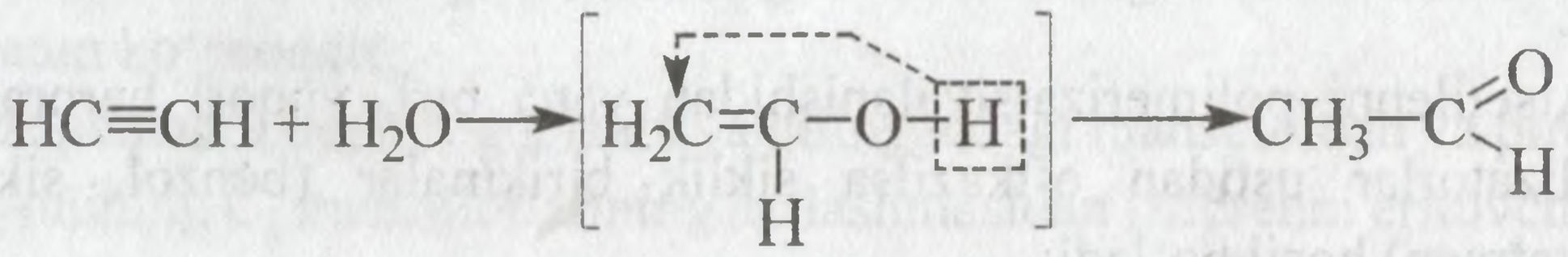
$$HC \equiv CH + 2Cl_2 \rightarrow Cl_2CH - CHCl_2$$

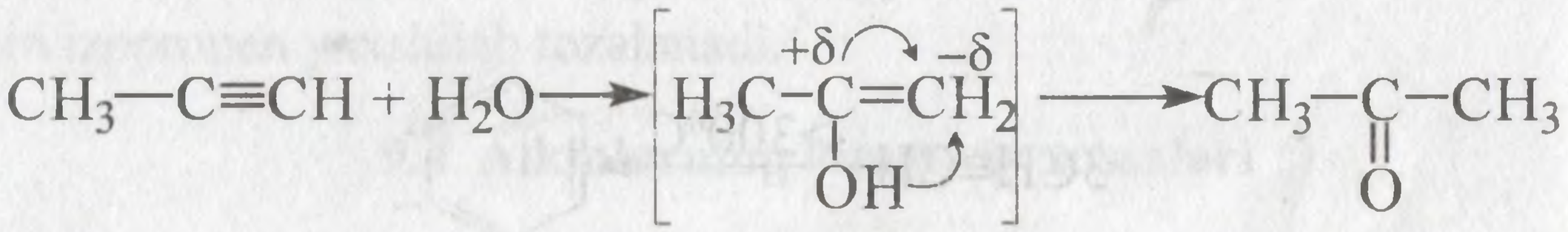
Galoidvodorodlarning birikishi. Atsetilen uglevodorodlariga $HgCl_2$, CdF_2 katalizatorlari ishtirokida, asosan, HCl va HF birikadi:



Hosil bo'lgan vinilxlorid monomer hisoblanib, sun'iy charm olishda ishlatiladi. Shunindek, uni polimerlab polivinilxlorid olinadi. U linoleum, dermantin kabi mahsulotlar sifatida ishlatiladi.

Suvning birikishi (gidratatsiya). Atsetilen suv bilan (Kucherov reaksiyasi) simob tuzlari ishtirokida sirka aldegidi. uning gomologlari esa tegishli ketonlar hosil qiladi. Hozirda bu jarayon kimyo sanoatida kadmiy va kaltsiy fosfatlar ishtirokida 300 – 425 °C haroratda olib borilmoqda:





Vodorod sianid bilan birikishi. Atsetilenni vodorod sianid bilan mis tuzlari ishtirokida birikishidan akril kislotasi nitrili hosil bo'ladi:

$$CH{\equiv}CH+HCN \xrightarrow[60^0C]{Cu_2Cl_2+NH_3+HCl} CH_2{=}CH{-}CN$$

Akrilonitrilni polimerlab olingan tola xossalari bilan tabiiy junga yaqin turadigan nitron tolasi deb ataladi.

Nitrolash. Atsetilen nitrat kislotasi bilan uchbog‘larini uzilishi hisobiga tetranitrometan moddasini hosil qiladi:

$$HC{\equiv}CH + 6HNO_3 \longrightarrow NO_2{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\overset{\displaystyle NO_2}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}NO_2 + CO_2 + 2NO_2 + 4H_2O$$

9.5. To‘yinmagan uglevodorodlarning sanoatda ishlatilishi

Hozirgi vaqtda neft kimyosi sanoatida etilen, propilen, butadien va benzollar eng muhim xomashyo hisoblanadi.

Ishlab chiqarish va ishlatilishiga ko‘ra, birinchi o‘rinda etilen turadi. Etilenni, asosan, piroliz jarayonidan olinadi. Etilendan polietilen olinadi.

Yuqori bosimli polietilen 200 – 270 °C va 10 – 30 MPa bosimida kislorod yoki organik perekislar yordamida olinadi. O‘rta bosimli polietilen oksidli katalizator yordamida 130–170°C, 3,5 – 4,0 MPada olinadi. Past bosimli polietilen metallorganik katalizatorlari yordamida 75–85 °C, 0,2–0,5 MPa da olinadi.

Etilenning ancha qismi etilen oksidini olish uchun ishlatiladi.

Propilen, asosan, piroliz usulida hosil bo‘lgan gazlardan ajratib olinadi. Propilendan izopropil spirti, polipropilen, glitserin, izopropilbenzol va boshqa mahsulot olinadi.

$C_4 - C_5$ alkenlarini piroliz qurilmalarining gaz mahsulotlaridan, kataliтik kreking jarayonining gazlaridan yoki alkenlarni degidrogenizatsiya etib olinadi. Butilendan butadien, metiletilketon va boshqa mahsulotlar olinadi. Izobutilendan butilkauchuk, izopren, polizobutilen, alkilfenolli qo‘shimchalar va shu kabi mahsulotlar olinadi.

Alkadienlar - 1,3 - butadien va 2 metil-1,3-butadien (izopren) - sun’iy kauchuk va har xil polimer materiallarini olishda muhim xomashyo hisoblanadi.

C_5 dan yuqori alkenlar benzinga qo‘shiladigan yuqori oktanli komponent hisoblanadi; benzol bilan biriktirilib kir yuvish kukunlarini olishda ishlatiladi.

Nazorat savollari

1. Neftni qayta ishlashda qanday to‘yinmagan uglevodorodlar hosil bo‘ladi?

2. Neft tarkibidagi to‘yinmagan uglevodorodlarning xossalarini ayting.

3. Alken va alkadienlarning kimyoviy xossalarini tushuntiring.

4. Neft tarkibidagi to‘yinmagan uglevodorodlarni ajratib olishda qanday usullar qo‘llaniladi?

5. Alkenlar va alkadienlar qaysi sohalarda ishlatililadi?

6. Oksidlash va ozonlash jarayonlariga misollar keltiring.

7. Atsetilenning xossalarini aytib bering.

X BOB. NEFTNING GETEROATOMLI BIRIKMALARI

Neftning barcha turlari tarkibida oltingugurt, kislorod va azot atomlariga ega bo‘lgan birikmalar uchraydi. Ularning miqdori neftning yoshi va qayerdan olinishiga bog‘liqdir.

Neftlar tarkibida, shuningdek, neft tuzlari, metall komplekslari va kolloid holatdagi mineral moddalar ham uchraydi. Bu moddalar tarkibiga kiruvchi elementlar – mikroelementlar deyiladi va ularning miqdori 10^{-8} dan 10^{-2} % atrofida bo‘ladi.

10.1. Neftning oltingugurtli birikmalari

Neftda oltingugurt birikmalari geteroatomli birikmalar guruhidagi eng ko‘p tarqalgan tarkibga kiradi. Neftlarda oltingugurt miqdori: kam oltingugurtli bo‘lsa 0,02 dan 0,5% gacha, yuqori oltingugurtli bo‘lsa 1,5 dan 7,0% gacha bo‘lishi mumkin.

Oltingugurt neft fraktsiyalarida ham notekis tarqalgan. Oltingugurt neftning 400 °C gacha bo‘lgan yuqori fraksiyalarida nisbatan past haroratda qaynaydigan fraksiyalarinikidan ancha ko‘proqdir. Asosiy miqdori neftning asfalten - smolasimon qismidadir.

Oltingugurt neft tarkibidagi zararli modda bo‘lib, u uglevodorodlar bilan korroziyani vujudga keltiruvchi faol birikmalar, yonganda oksidlar va ular orqali atmosferani ifloslovchi sulfat kislota hosil qiladi.

Hozirgi vaqtda yer kurrasidagi neft zaxiralarining ko‘pchiligi oltingugurtli neftlardir. Ularni qayta ishlash va ulardan olingan mahsulotlardan foydalanish qo‘shimcha mablag‘ talab etadi. Benzindagi oltingugurt miqdorining 0,03 dan 0,15 % gacha ortishi motorning kuchini 10% ga kamaytiradi, benzinning sarflanishini 12%ga ko‘paytiradi. Dizel yoqilg‘isini ishlatilganda ham xuddi shunday ortiqcha sarf xarajatlar bo‘ladi. Bundan tashqari, yoqilg‘idan paydo bo‘lgan zararli gazlar tirik mavjudod va o‘simliklarga katta zarar yetkazadi. Shuning uchun 1950 - yillardan boshlab neft va neft mahsulotlarini tozalovchi qurilmalar ishlatila boshladi.

Umuman neftlarni ulardagi oltingugurtning miqdoriga qarab quyidagi texnologik sinflarga bo‘linadi:

1) kam oltingugurtli – oltingugurt miqdori 0,5% gacha;

2) oltingugurtli – oltingugurt miqdori 05 – 2,0% gacha;

3) yuqori oltingugurtli – oltingugurt miqdori 2 – 3,5 gacha;

4) o‘ta yuqori oltingugurtli – oltingugurt miqdori 3,5 % dan yuqori.

Janubiy O‘zbekiston hududidagi neftlarda oltingugurtning miqdori 5 – 6% gacha boradi. Buxoro hududida olinayotgan neftlarda oltingugurt miqdori 1–2 % atrofida bo‘ladi.

Neftda oltingugurt har xil birikmalar shaklida bo‘ladi: tiofenlar, benzotiofen va shunga o‘xshashlar. Og‘ir fraksiyalarda, asosan, halqali birikmalar bo‘lib, bir molekulada oltingugurt, azot va kislorodlar bo‘lishi mumkin.

Oxirgi vaqtda yengil va o‘rta fraksiyalardan 250 dan ortiq oltingugurt birikmalari ajratib olinib o‘rganilgan. Og‘ir fraksiyalardagilarning tuzilishi to‘g‘risida faqat taxminiy fikr yuritiladi xolos.

Sof oltingugurt juda kam miqdorda ba’zi bir neftlarda uchrashi mumkin.

Vodorod sulfid gazi hamma neftlarda uchraydi. Ba’zi bir beqaror oltingugurt birikmalari issiqlik ta’sirida parchalanib, H_2S gazini hosil qiladi.

Merkaptanlar (tiollar). Merkaptanlar, asosan, neftning yengil fraksiyalarida mavjud bo‘lib, ularning miqdori 40–50 dan 70–75 % ni tashkil etishi mumkin. Harorat oshishi bilan ularning miqdori kamayib boradi, 300 °C dan yuqori fraksiyalarda deyarli uchramaydi. Molekulasida 1 dan 8 gacha uglerod atomi tutgan merkaptanlarning 50 dan ortiq turlari topilgan. Tuzilishi har xil to‘g‘ri va tarmoqlangan zanjirli, sikloalkanlar va aromatik halqalarning tarkibiga kiradi. Umuman ular o‘ziga xos qo‘lansa hidli moddalardir. Shu sababli etilmerkaptan (odorant) tabiiy gazga qo‘shiladi.

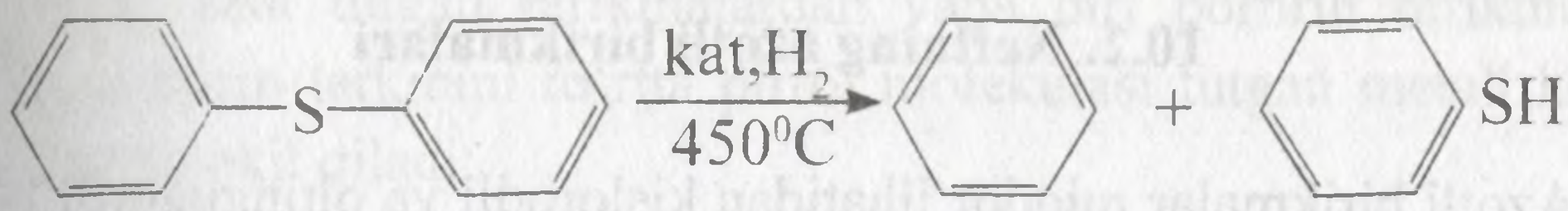
Merkaptanlar juda kuchsiz kislotalik xossasiga ega.

Sulfidlar (tioefirlar). Sulfidlar ($R–S–R^1$, $Ar–S–Ar^1$) yengil va o‘rta neft fraksiyalaridagi oltingugurt birikmalar miqdorining yarmisini tashkil etadi. Tuzilishiga ko‘ra sulfidlar to‘g‘ri va tarmoq zanjirli, shuningdek, sikloalkanlar, aromatik halqalar tarkibida bo‘lish mumkin. Ba’zan ikki va undan ko‘p sonli halqali murakkab birikmalar tarkibiga kiradi.

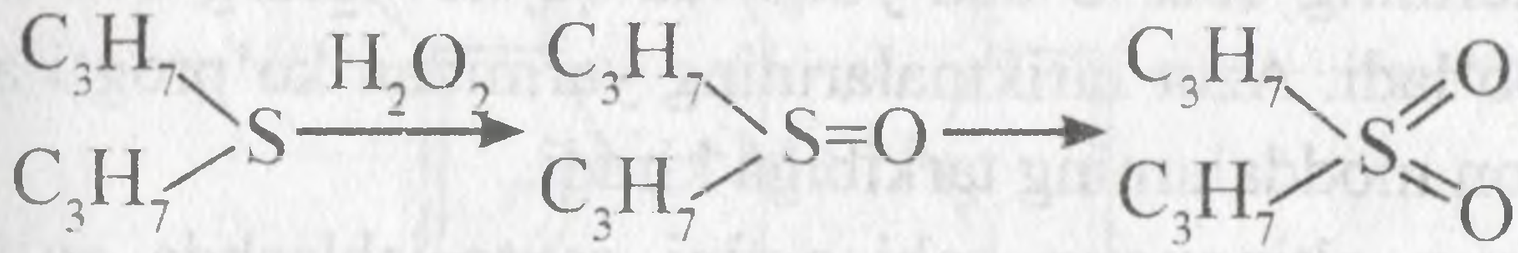
Sikloalkanli va aromatik halqali sulfidlar nisbatan issiqqa chidamli bo‘lib, 400 – 450 °C da parchalanishi mumkin.

Aromatik halqali sulfidlarni alyumosilikat katalizatori ishtirokida 300 – 350 °C gacha qizdirilsa, parchalanib, merkaptan va uglevodorodlar hosil bo‘ladi. Yana ham yuqoriroq haroratda H_2S gazi va uglevodorod hosil bo‘ladi.

Katalitik kreking jarayonida:

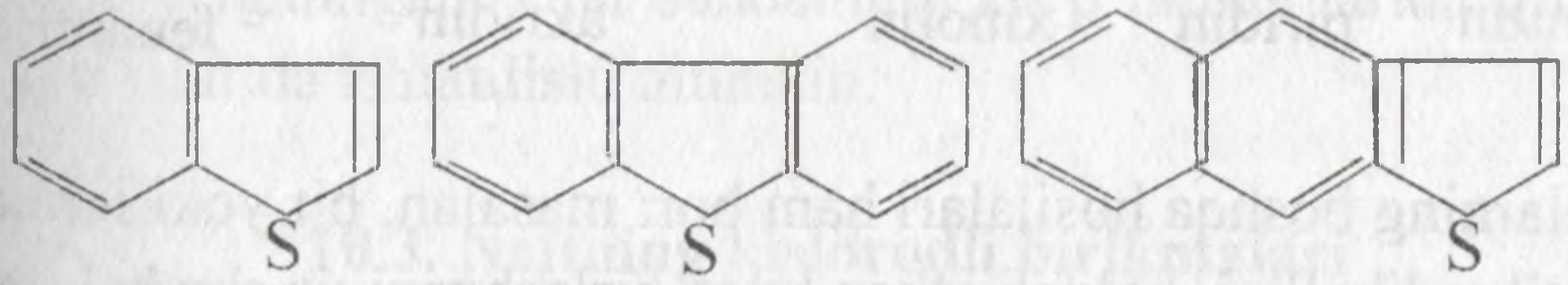


Kuchli oksidlovchi moddalar (nitrat kislotasi, $KMnO_4$, konsentrlangan H_2O_2) ta’sirida sulfidlar sulfoksidlarga va keyin sulfonlarga aylanadi:



Disulfidlar. Neft tarkibida disulfidlar (R–S–S–R^1) kam uchraydi (asosan yengil fraksiyalarida 7-15 %). Ular harorat ta’sirida parchalanib merkaptan, H_2S gazi va uglevodorodlarga aylanadi.

Tiofenlar. Tiofen va uning hosilalari neftning o‘rta va yuqori fraksiyalar tarkibida uchraydi (45 – 84 % gacha). Bu birikmalar haroratga chidamli. Tiofen halqalari kokslash va piroliz jarayonlarining suyuq moddalari tarkibida saqlanib qoladi. Tiofen halqasining yonida bir yoki ikki-uchta zanjirlar yoki tiofen halqasi bilan birga aromatik halqalar tutashgan bo‘lishi mumkin:



benztiofen dibenztiofen naftotiofen

Neftning qoldiq fraksiyalarida bulardan ham murakkabroq tuzilishdagi birikmalar uchraydi. Asfalten va smolasimon moddalarning tarkibida juda murakkab birikmalar bo‘lib, ularning tarkibiga oltingugurt, azot va kislorodlar kiradi.

Hozirgi vaqtda ko‘pchilik neftni qayta ishlash zavodlarida gidrotozalash qurilmalarida neft mahsulotlari oltingugurt birikmalaridan tozalanadi.

Oltingugurtli birikmalar sanoatning ko‘p tarmoqlarida ishlatiladi. Ularni sanoat miqyosida neft va neft mahsulotlaridan ajratib olish dolzarb vazifalardan biri hisoblanadi.

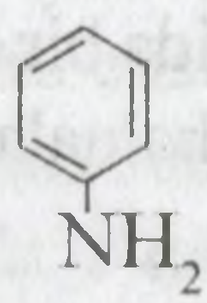
10.2. Neftning azotli birikmalari

Azotli birikmalar miqdor jihatidan kislorodli va oltingugurtli birikmalardan kamroqdir: (0,01–0,6% dan ayrim hollarda 1,5%).

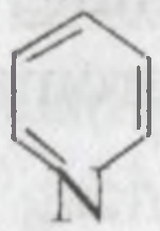
Azot uglevodorodlar bilan xususiyatlari har xil bo‘lgan turli azot saqlovchi birikmalar hosil qiladi. Neftning yengil fraksiyalarida kamroq. Asosan, neftning 400 °C dan yuqorida qaynovchi og‘ir fraksiyalarida ko‘proq bo‘ladi. Azot birikmalarining yarmidan ko‘prog‘i asfalten va smolasimon moddalarning tarkibiga kiradi.

Azot ham oltingugurt kabi neftni qayta ishlashda qo‘llaniluvchi katalizatorlarga zaharli ta’siri va yoqilg‘ilar yonganda azot oksidlarini hosil qilishi sababli neftdagi zararli moddalar tarkibiga kiradi.

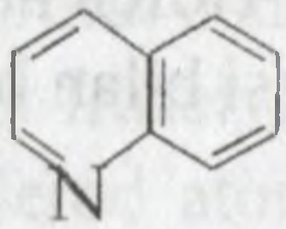
Kimyoviy xossalariga ko‘ra azot birikmalari asos va neytral xususiyatga ega bo‘lib, asos xususiyatiga ega bo‘lganlarni kislotalar yordamida ajratib olish mumkin:



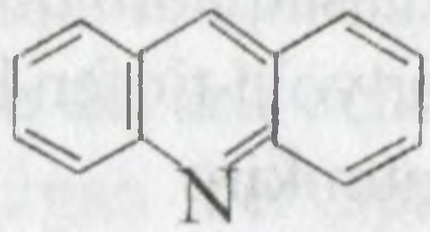
anilin



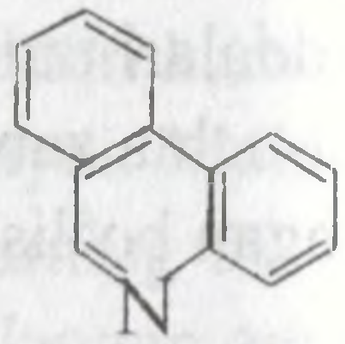
piridin



xinolin



akridin

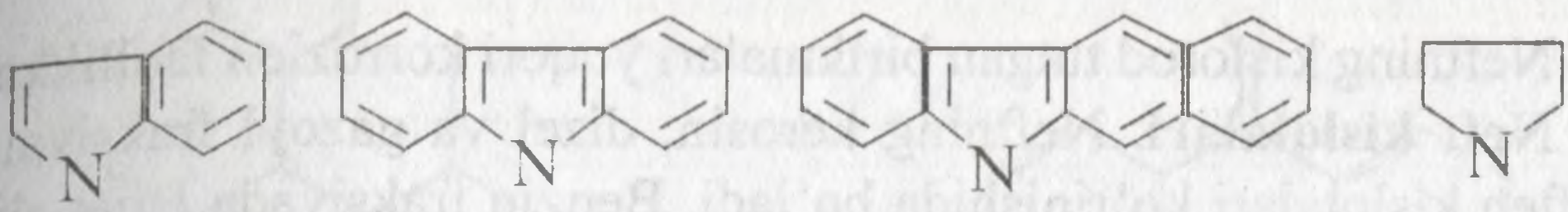


fenantridin

Bularning boshqa hosilalari ham bor: masalan, bir yoki ikkita metil yoki etil radikalligi, halqali alkan bilan birlashgani va shu kabilar.

Ba’zan shunday moddalar uchraydiki, molekulasida ham azot, ham kislorod atomlari bor, yoki ham azot, ham oltingugurt atomlari bor.

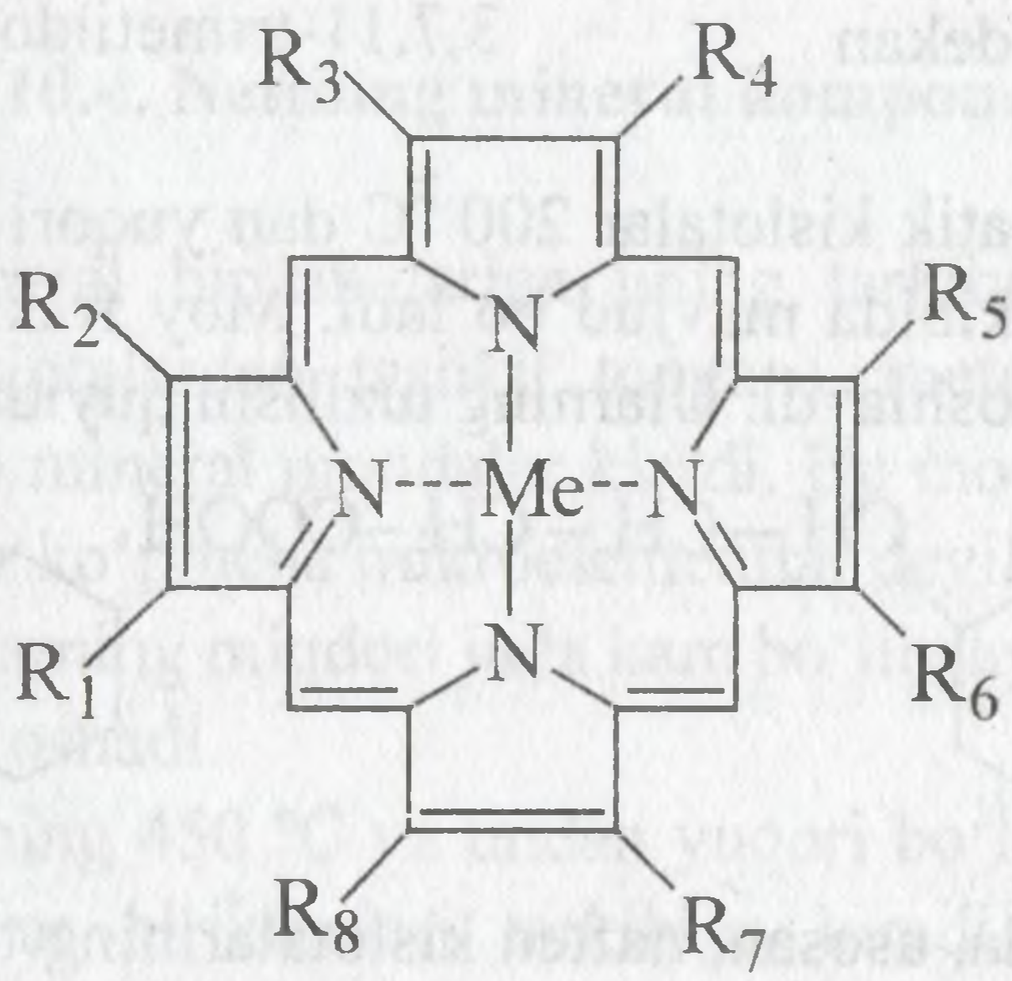
Neytral xarakterdagi azot birikmalari, asosan, pirrolning hosilalaridan iborat. Pirrolning alifatik hosilalari o‘rganilmagan, ammo aromatik halqali hosilalari o‘rganilgan.



indol karbazol benzkarbazol pirrol

Bu birikmalar neftning 450 – 540 °C dagi fraksiyalarda uchraydi.

Neftda azot tutgan birikmalardan yana biri porfirin birikmalari bo'lib, porfirin tarkibini to'rtta pirrol molekulasi tutgan metall komplekslari tashkil qiladi:



Demak, benzin fraksiyasida azot deyarli uchramaydi, dizel va solyar fraksiyasida asosli azot birikmalari uchraydi. Og'ir fraksiyalarda pirrol va karbazol hamda ularning hosilalari mavjud.

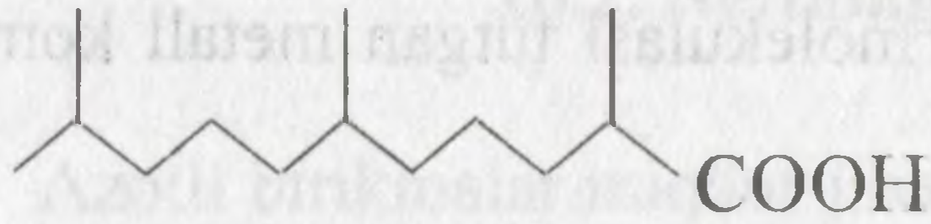
Azot birikmalarini laboratoriya sharoitida neft mahsulotlaridan ajratib olib o'rganilgan. Ular sanoatning ko'p tarmoqlarida qimmatli xomashyo sifatida ishlatilishi mumkin.

10.3. Neftning kislorodli birikmalari

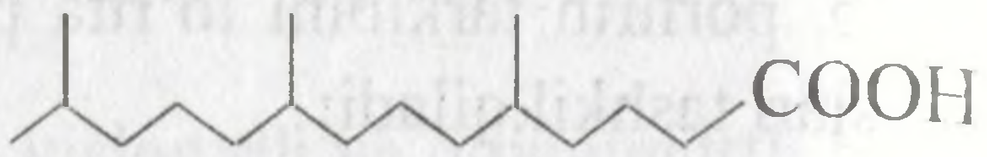
Kislorod neft tarkibida umumiy miqdorda 0,05 dan 0,8% gacha bo'lib, ayrim hollarda 3,5% gacha yetishi mumkin. Kislorod neftlarda karbon va naften kislotalar hamda fenollar kabi birikmalar ko'rinishida uchraydi. Kislorod ham azot kabi neftning og'ir fraksiyalarida ko'payadi va uning miqdori fraksiya og'irlashishi bilan ortib boradi.

Neftning kislorod tutgan birikmalari yuqori korrozion faollikka ega.

Neft kislotalari. Neftning kerosin, dizel va gazoyl fraksiyalarida naften kislotalari ko‘rinishida bo‘ladi. Benzin fraksiyada faqat alifatik kislotalar uchraydi. Hozirgi vaqtda neft tarkibidan uglerod zanjirida 25 atomgacha bo‘lgan normal tuzilishiga ega kislotalar o‘rganilgan. Bu kislotalar izoprenoid shaklidagi kislotalar bo‘lib, ular tuzilishlari isbotlangan:

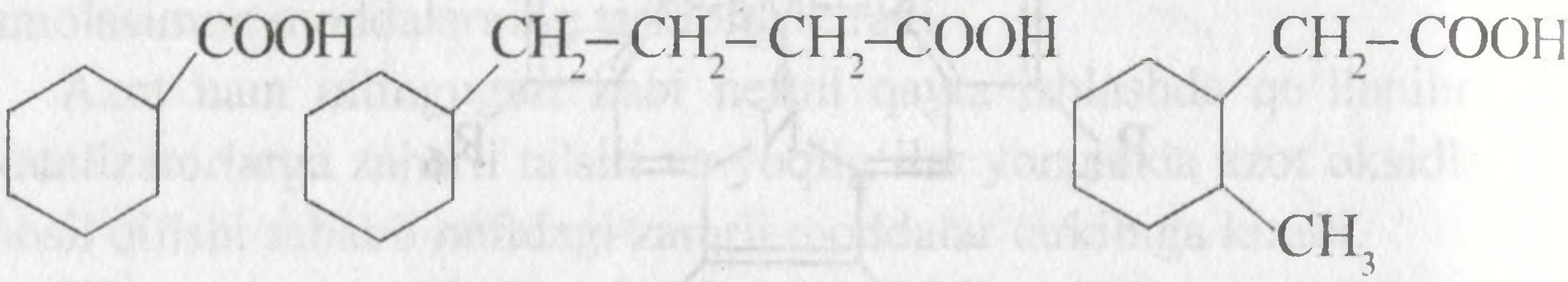


2,6,10-trimetilundekan



3,7,11-trimetildodekan kislota

Siklik va aromatik kislotalar 200 °C dan yuqori haroratda qaynovchi fraksiyalar tarkibida mavjud bo‘ladi. Moy fraksiyalarida ularning miqdori kamaya boshlaydi. Ularning tuzilishi quyidagicha:



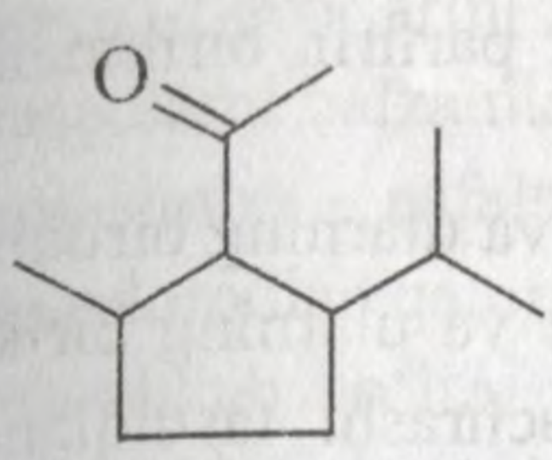
Xalq xo‘jaligida, asosan, naften kislotalarining tuzlari keng ishlatiladi. Ishqoriy metallarning tuzlari suvda yaxshi eriydi va texnik sovun sifatida surkov moylariga qo‘shiladi.

Fenollar. Fenol kristall modda bo‘lib, 43 °C da suyuqlanadi, suvda qiyin eriydi. O‘tkir hidli, zaharli, suv bilan 16 °C suyuqlanuvchi kristallogidrat hosil qiladi.

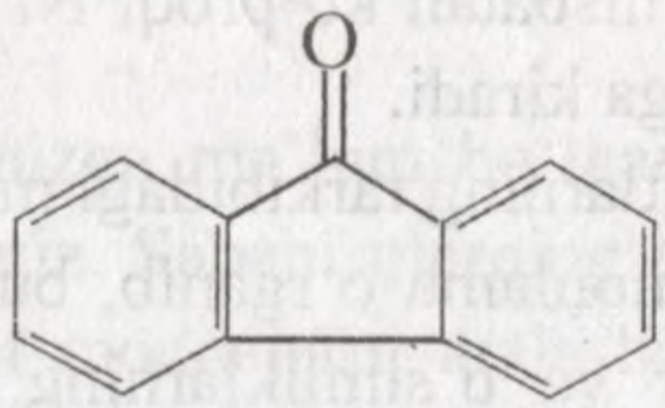
Fenollarning miqdori naften kislotalaridan kamroq (0,05% gacha). Naftenning yuqori fraksiyalarida ko‘p halqali fenollar uchraydi.

Efirlar. Neftlarda murakkab efirlar borligi aniqlangan, lekin ular ajratib olinmagan. Ular, asosan, 370 °C yuqorida qaynovchi fraksiyalarda uchraydi, qoldiq fraksiyalarda 1% miqdorda murakkab efirlar bor.

Bu birikmalar sinfining vakili ketonlar bo‘lib, ayrim neftlarning benzin fraksiyasida ularning 6 tasi topilgan: atseton, metiletilketon. metilpropilketon, metilizopropilketon, metilbutilketon va etilizopropilketon. Neftning o‘rta va yuqori fraksiyalarida siklik ketonlar turiga kiruvchi atsetilizopropilmetilsiklopentan va fluorenonlar uchraydi



atsetilizopropil-
metilsiklopentan



fluorenon

Ketonlar, laktanlar, furan birikmalari neftlarda juda kam miqdorda uchraydi.

10.4. Neftning mineral komponentlari

Neftning mineral birikmalariga uning tarkibidagi har xil tuzlar (metallar va kislotalardan tashkil topgan), metall komplekslari va kolloid holatdagi mineral moddalar kiradi. Bu moddalarning tarkibiga kirgan elementlar ko'pincha mikroelementlar deyiladi.

Neftda metallarning miqdori juda kam bo'lib, ayrim hollarda 0,05% (500 mg/kg) dan oshadi.

Metallar neftning 450 °C va undan yuqori bo'lgan fraksiyalaridagi yuqori molekulyar birikmalari tarkibiga kiradi. Ushbu birikmalar termokatalitik destruksiya qilinganda metallar ajralib chiqib, katalizator g'ovakliklarida qatlam hosil qiladi va katalizatorning faolligini pasaytiradi. Katalizatorlar regeneratsiya qilinganda esa ularga salbiy ta'sir etuvchi metall oksidlarni hosil qiladi.

Neftlarda 40 dan ortiq turli xil elementlar topilgan. Ularni quyidagi guruhlarga ajratish mumkin:

- ishqoriy va ishqoriy yer metallar (Li, Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg);
- mis guruhchasi (Cu, Ag, Au);
- rux guruhchasi (Zn, Cd, Hg);
- bor guruhchasi (B, Al, Ga, In, Tl);
- vanadiy guruhchasi (V, N, Ta)
- o'zgaruvchan valentli metallar (Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Mn, Sn va b.);
- metalmaslar (Si, P, As, Cl, Br, I va b.).

Bular juda oz miqdorda bo'lib, miqdorini aniqlash qiyin. Bularning

ichida nisbatan ko‘proqi Ni va V lardir. Ular parfirin birikmalarining tarkibiga kiradi.

Neftlarning tarkibidagi mikroelementlarni va ularning birikmalarini har tomonlama o‘rganib, bu mikroelementlar va ularning birikmalari jonivor va o‘simliklarning tarkibida ham uchrashi tasdiqlandi. Bu tekshirishlar natijasi neftni o‘simlik dunyosidan hosil bo‘lgan degan nazariyani yana bir bor tasdiqlashi mumkin.

10.5. Smolasimon-asfaltenli birikmalar

Smolalar – qattiq amorf moddalardan tuzilgan bo‘lib, neftda erigan holda suyuq suyuqlik shaklida uchraydi, rangi to‘q jigarrang. Zichligi birdan yuqori. Ular 4–6 halqali birikmalar bo‘lib. 2–4 tasi aromatik halqadan iborat.

Asfaltenlar – neftlardan maxsus erituvchilar, masalan. C_5– C_8 alkanlar bilan eritib olinadi. Ular qattiq amorf birikmalar bo‘lib, 200 –300 °C da oquvchan suyuq holatda o‘tadi. 290–300 °Cga borganda tarkibidan gazlar va suyuq moddalari ajralib chiqib, qolgan qismi qattiq kokssimon ko‘rinishni oladi.

Asfaltenlarning molekulasi bir - biri bilan birikkan aromatik va sikloalkanlardan iborat bo‘lib, ularning yonlarida alkil radikallari bor. murakkab organik birikmadir. Shularning ichida azot, kislorod va oltingugurtli birikmalar ham bor.

Asfaltenlar nisbatan kimyoviy faol birikmalardir. Ular oksidlanadi, sulfat kislotasi, nitrat kislotasi va galogenlar bilan reaksiyaga kirishadi.

Asfaltenlar yorug‘da uzoq vaqt saqlansa havodagi kislorod bilan oksidlanib, tuzilishi o‘zgargan holda zichligi ortadi va karbenlarga aylanadi. Karbenlar benzol va xloroformda erimaydi.

Asfaltenlar erituvchilar ishtirokida oksidlovchi moddalar (azot kislotasi, $KMnO_4$, H_2O_2, O_3, va havo kislorodi) ta’sirida oksidlanadi. Hosil bo‘lgan mahsulot, asosan, kislotalardan iborat.

Asfaltenlarning yuqori haroratda qayta ishlansa, yuqori sifatli koks olinadi.

Asfaltenlarning moylar va smolalar bilan aralashmasi - asfalt deb ataladi. Asfalt qadim zamondan kishilarga ma’lum edi. Asfalt bilan

binolarning devorlarini zaxdan saqlaganlar, qadimgi Misrda esa bitum bilan jasadlarni balzamlaganlar.

Smolasimon - asfalten birikmalarni bizga ma'lum bo'lgan biror-ta uglevodorodlar qatoriga kirita olmaymiz. Sababi ularning tuzilishi juda murakkab bo'lib, yuqori molekulali moddalarni aralashmasidir. Tarkibida oltingugurt, kislorod, azot va boshqa bir necha metallarni birikmalari bor.

Smolasimon - asfalten moddalar neftlarda har xil miqdorda uchraydi. Ba'zi neftlarda, masalan, Qozog'iston neftida va O'zbekistondagi Uchqizil neftida 10% gacha bor. Ba'zi neftlarda 50% gacha bo'ladi.

Hozirgi vaqtda neftni qayta ishlash zavodlarida neftdan 3 – 6% bitum olinadi. Bitumlar uch xil ishlab chiqariladi: a) yo'llarga yotqizishga (yumshoq); b) qurilish ishlari uchun (qattiq) va maxsus bitumlar (ikkovini aralashmasi).

Neftning qoldiq fraksiyalaridan asfaltenlar ajratib olingandan keyin qolgan modda deasfaltizatlar deyiladi. Uni ham qayta ishlab yengil haroratda qaynovchi neft mahsulotlari yoki har xil surkov moylari olish mumkin.

Nazorat savollari

1. Neftning oltingugartli birikmali haqida ma'lumot bering.

2.Neftning azotli birikmalarini ayting

3.Neftning kislorodli birkmalarini ayting

4. Smolasimon-asfaltenli birikmalar haqida tushuncha bering

5.Smolasimon-asfalten moddalar turli joylardagi neftlar tarkibida qanday miqdorlarda uchraydi?

XI BOB. KATALITIK JARAYONLAR (KATALIZ) VA KATALIZATORLAR TO‘G‘RISIDA UMUMIY MA’LUMOTLAR

Kimyoviy reaksiyani bir necha xil katalizatorlarning ishtirokida amalga oshishi mumkin. Reaksiya vaqtida asosiy reaksiya bilan bir qatorda katalizatorlar ta’sirida qo‘shimcha reaksiyalar ham sodir bo‘ladi. Reaksiya vaqtida xomashyoning kerakli mahsulotga aylangan qismining miqdori katalizatorning selektivligi hisoblanadi. Shu katalizatorning ishtirokidagi reaksiyaning selektiv, ya’ni bizga kerakli mahsulotning ko‘proq hosil bo‘lishi, reaksiya sodir bo‘layotgan sharoitga ham bog‘liq.

Katalitik jarayon vaqtida katalizator uzoq vaqt berilgan faollik bilan ishlashi katalizatorning stabilligi, ya’ni turg‘un ishlashi deyiladi. Reaksiya davomida katalizatorlarning faolligi va selektivligining pasayishiga ko‘p sabablar bor. Qattiq katalizatorlar fizikaviy va kimyoviy o‘zgarishlarga uchraydi.

Katalitik jarayon davomida katalizatorlar uzoq vaqt haroratning ta’sirida bo‘lgani sababli katalizatorlarning metall kristallari yiriklashadi. Buning natijasida katalizatorlarning faol markazlarini soni kamayadi. Kristallarni yiriklashish jarayonini sekinlashtirish uchun katalizator tayyorlaganda maxsus qo‘shimchalar, ya’ni promotorlar qo‘shiladi. Harorat va berilayotgan xomashyoni oqib o‘tishi ta’sirida katalizatorning donachalari asta-sekin maydalanadi. Katalizator donachalarining maydalanishidan saqlash uchun ham maxsus qo‘shimchalar qo‘shilib katalizatorlarning fizikaviy o‘zgarishi sodir bo‘ladi.

Katalizatorlarning kimyoviy o‘zgarishi – jarayon davomida katalizatorlarning faol markazi sirtiga xomashyoning tarkibidagi ba’zi bir moddalar va ularning parchalanishi natijasida hosil bo‘ladigan moddalar o‘tiradi. Bular katalizatorning faol markazlarining bir qismini berkitib qo‘yadi. Bu katalizator zaxarlanishi deyiladi. Faol markazlarning sirtiga xemosorbsiya tariqasida o‘tirgan va ularni ishdan chiqargan moddalarni katalitik zaharlar deb yuritiladi.

Zaxarlangan katalizatorlarning sirtini zaharsiz xomashyo bilan yuvganimizda uning faolligi qayta tiklansa, bu zaharlanish o‘z holiga qaytuvchi zaharlanish deyiladi. Agarda yuvganimizda katalizatorning faolligi tiklanmasa, u vaqtda o‘z holiga qaytmaydigan zaharlanish yuzaga keladi. Neft mahsulotlarining tarkibidagi zaharlarga oltingugurt, azot va kislorod saqlagan metallorganik birikmalar kiradi.

Katalitik jarayon davomida yuqori harorat va katalizatorlarning ta’sirida xomashyoning bir qismi parchalanib, koks holida katalizatorning sirtiga o‘tiradi. Bu ham sekin-asta katalizatorni ishlash qobiliyatini pasaytiradi. Katalizatorning faolligini qayta tiklash uchun katalizatorning sirtidagi koksni yondiriladi. Bu jarayon regeneratsiya deyiladi.

11.1. Katalizatorning faolligi, stabilligi va selektivligi

Katalizatorlarning faolligi. Katalizatorlarning mohiyatiga qarab amalga oshadigan reaksiyaning tezligi shu katalizatorlarning faolligini ifodalaydi. Katalizatorlarning muhim xususiyatlari quyidagilardan iborat:

a) faolligi;

b) selektivligi (tanlab ta’sir etishi);

d) unumdorligi;

e) solishtirma sirti;

f) regeneratsiyalanishi.

Katalizator faolligi (F_K) katalizator ishtirokida reaksiyaning nisbiy tezlanishi bo‘lib, quyidagi tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$F_k = V^l / V,$$
$$F_k = k^l / k,$$

bunda: V^l va V reaksiyaning katalizator ishtirokida va katalizatorsiz holatdagi tezligi;

k^l, k–mos ravishdagi reaksiyalarning tezlik doimiysi.

Katalizatorlarni taqqoslashda ularning solishtirma faolligidan foydalaniladi. Gomogen katalizda sirt faolligi o‘rniga katalizatorning birlik konsentratsiyasiga keltirilgan reaksiya tezligi, geterogen katalizda esa berilgan haroratda katalizator sirt birligiga mos keluvchi reaksiya tezligi qo‘llaniladi.

Arrenius tenglamasiga, asosan, tezlik doimiysi quyidagicha ifodalanadi:

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}}.$$

Bundan kelib chiqib F_k ni quyidagicha yozish mumkin:

$$F_k = \text{exr}\,(DE_a/RT).$$

Bu tenglama yordamida E_a ning katalizator ishtirokida va katalizatorsiz reaksiya uchun qiymatini bilgan holda V_k ni hisoblash mumkin.

Turli xil katalizatorlar uchun ularning katalitik faolligini miqdoriy jihatdan solishtirishda quyidagi kattaliklardan foydalaniladi:

a) doimiy haroratda moddalarning reaksiyaga kirishish darajasi;

b) boshqa sharoitlar bir xil bo‘lganda, bir xil reaksiyaga kirishish darajasiga mos keluvchi reaksiya harorati;

c) reaksiyaning tezlik doimiysi (agar katalizator ishtirokida reaksiya tartibi o‘zgarmasa);

d) faollanish energiyasi qiymati (Arrenius tenglamasidagi o‘zgarmas qiymatdagi ko‘paytuvchi (A).

Katalizatorlarning selektivligi. Katalizator selektivligi (S_k) uning ta’sir etish yo‘nalishi bilan tavsiflanadi, ya’ni selektiv katalizator mumkin bo‘lgan bir necha xil yo‘nalishdagi reaksiyalardan bittasini tezlashtiradi. Katalizatorning tanlab ta’sir qilishiga ammiakning oksidlanishi misol bo‘ladi. Bunda uch xil yo‘nalishdagi parallel reaksiyalar bo‘lishi mumkin:

$$\begin{array}{lll} & \rightarrow N_2+H_2O & \text{(a)} \\ NH_3+O_2 & \rightarrow N_2O+H_2O & \text{(b)} \\ & \rightarrow NO+H_2O & \text{(d)} \end{array}$$

Jarayon platina katalizatori ishtirokida olib borilsa faqat (d) reaksiya sodir bo‘ladi, (a) va (b) esa sodir bo‘lmaydi, ya’ni platina katalizatori ammiakning oksidlanishida NO sintezi uchun tanlab ta’sir etish xususiyatiga ega.

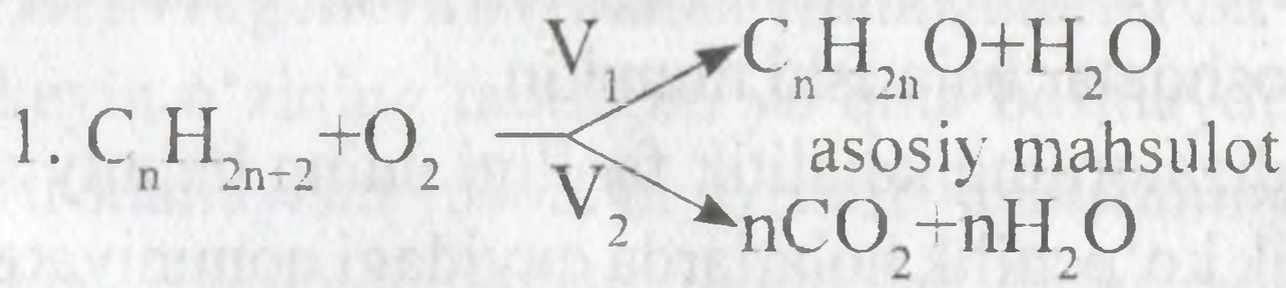
Katalizator selektivligi ikki xil usulda hisoblanadi:

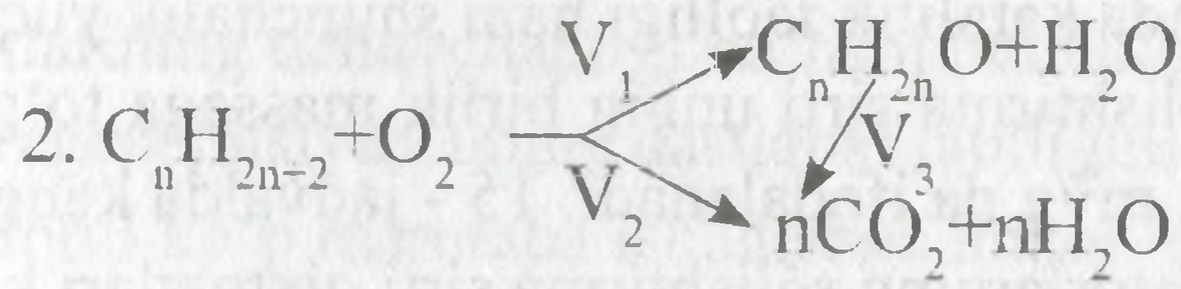
1.Katalizatorning tanlab ta'sir etishi asosiy mahsulot massasining reaksiyada hosil bo'ladigan mahsulotlar (asosiy va qo'shimcha) massasiga nisbati bilan ifodalanadi va quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$S_k = m_i / \mathrm{Em}_i \cdot 100\%.$$

2.Celektivlik asosiy mahsulot hosil bo'lish tezligining katalizator ishtirokida barcha boshlang'ich reagentlar ta'sirlashish reaksiyalarining tezliklari yig'indisiga nisbati tariqasida hisoblanadi. Bunday usulda topilgan selektivlik differensial selektivlik deyiladi.

Alkanlarning geterogen katalizator ishtirokida oksidlanishi ikki xil yo'nalishda quyidagicha ketishi mumkin:





Bu holda ushbu jarayonlar uchun selektivlik quyidagicha ifodalanadi:

$$S_K = \frac{V_1}{V_1 + V_2}, \quad S_K = \frac{V_1 - V_2}{V_1 + V_2}.$$

Katalizatorlar selektivligi bo'yicha quyidagi turlarga bo'linadi:

a) o'ziga xos selektivlik namoyon qiluvchi katalizatorlar (fermentlar);

b) guruh selektivlik namoyon qiluvchi katalizatorlar, ya'ni katalizator turli xil sinf birikmalari uchun reaksiyani bir xil faollashtiradi, masalan arenlar, alkinlar, ketonlar va boshqa birikmalarning gidrogenlashda qo'llaniladigan katalizatorlar (nikel, vanadiy oksidi va boshqa.), lekin bu katalizatorlar boshqa reaksiyalar uchun katalitik xossa namoyon qilmaydi;

c) universal selektivlik namoyon qiluvchi katalizatorlar, bunga misol qilib turli xil gomogen-katalitik reaksiyalar uchun gidroksoniy (H_3O^+) yoki protonini; kimyoviy tabiati turlicha bo‘lgan boshlang‘ich reagentlar ishtirokidagi ko‘plab reaksiyalarda (arenlarning alkillash reaksiyasi, spirtlarning degidratatsiya reaksiyasi, alkanlarning izomerlanishi, ko‘plab oksidlanish reaksiyasi va boshqa.) qo‘llaniladigan platina yoki nikel katalizatorlarni keltirish mumkin.

Katalizatorlarning solishtirma sirt yuzasi. Geterogen katalizda aniqlangan holatlarga ko‘ra katalitik jarayonda amalda, asosan, katalizatorning «faol markaz» deb ataluvchi mikroqismlari ishtirok etadi. Ular katalizator umumiy sirtiga nisbatan juda kam hajmni egallaydi. Bunday markaz rolini anomal valentli ionlar, kristall qirrasida yoki uchlarida joylashgan atomlar, kristall ideal holatidan chetlashuvchi defektlar va boshqalar bajarishi mumkin.

Qattiq katalizatorning katalitik faolligi uning hajmiy sirtiga bog‘liq va bu bog‘liqlik ko‘pchilik holatlarda quyidagi qonuniyatga mos keladi: katalizatorning hajmiy sirti qanchalik katta bo‘lsa, uning «faol markaz»lari va mos ravishda katalitik faolligi ham shunchalik yuqori bo‘ladi.

Katalizator solishtirma sirti uning birlik massaga to‘g‘ri keladigan sirt yuzasi bo‘lib, m^2/g da ifodalanadi. 15 - jadvalda keng qo‘llaniladigan ayrim katalizatorlarning solishtirma sirti qiymatlari keltirilgan.

15-jadval

Katalizator	**Solishtirma sirti, m^2/g**
α-Al_2O_3	5
α-Al_2O_3+Fe	11
γ-Al_2O_3	215
γ-Al_2O_3/Cr_2O_3	160
γ-Al_2O_3/kremniy oksidi	400
Faollantirilgan ko‘mir	800
Seolitlar (kristall alyumosilikatlar)	400–800

Jadvaldan ko‘rinadiki, katalizator solishtirma sirti ko‘plab omillarga, masalan kristall modifikatsiya turiga (α-yoki γ-alyuminiy oksidi modifikatsiyasi), turli xil qo‘shimcha va boshqalarga bog‘liq bo‘ladi.

Katalizatorlarning unumdorligi. Katalizator unumdorligi reaktorga joylangan 1 kg katalizatorning 1 soat ishlashi davomida hosil bo‘ladigan mahsulot unumi (kg) bilan ifodalanadi. Agar reaktorga yuklangan (kg) yoki V_k(m^3) katalizator *t* soat davomida m_m (kg) yoki V_m (m^3) mahsulot hosil qilsa, katalizator unumdorligi quyidagi formula orqali hisoblanadi:

$$U_k = m_m / t \text{ yoki } U_k = V_m / tV_k.$$

bunda: U_k–katalizatorning sochma hajmi.

Katalizatorlarni regeneratsiyalash. Katalizatorlar bir qancha vaqt ishlatilgandan keyin o‘zining faolligini yo‘qota boshlaydi. Buning sababi hajmiy sirti kamayishi hisobiga kristall tuzilishining o‘zgarishi, katalizator sirtida qiyin uchuvchan moddalar (koks yoki mumsifat moddalar) hosil bo‘lishi, katalizatorning zaharlanishi yoki katalizator faol komponentlarining uchuvchanligi bo‘lishi mumkin.

Katalizator regeneratsiyasi uning dastlabki faolligini qayta tiklanishi bo‘lib, katalizatorni ko‘p marotaba ishlatishga imkon beradi. Kreking, uglevodorodlarning izomerlanishi va alkillash reaksiyalarida katalizator sirtida koks hosil bo‘lishi bilan uning faolligi kamaysa, regeneratsiya qilishda havo kislorodi bilan yuqori haroratda (500–700 °C) ishlov beriladi. Neftni qayta ishlash (katalitik kreking, oltingugurtdan gidrotozalash, gidrokreking, katalitik riforming va boshqa) jarayonlari katalizatorlarini 700-760 °C da qizdirish orqali koks miqdori 0,05–0,15% qolguncha regeneratsiyalanadi.

Bunda regeneratorda SO ni to‘liq yoqishga erishish uchun asosiy katalizator tarkibiga maxsus qo‘shimchalar (aluminiy oksidiga 0,05–0,1% yuttirilgan platina) qo‘shilib, koksning to‘liq yonishiga erishiladi va atmosferaga SO chiqishining oldi olinadi.

Bir qancha holatlarda katalizatorlar sirti kislotalar, ishqorlar, suv bug‘i yoki mos ravishdagi erituvchilar bilan ishlash yordamida ham regeneratsiyalanadi. Umumiy holda aytish lozimki, qattiq katalizator regeneratsiyasi spetsifik xususiyatga ega jarayon.

Qaytmas zaharlangan katalizatorlar, asosan, qimmatbaho metallar to‘liq eritiladi va qayta ajratib olinadi.

Katalizatorning sochma zichligini aniqlash. Sochma zichlik (g/sm^3) – katalizator birlik hajmi qatlamining massasi. Sochma zichlik qanchalik katta bo‘lsa, katalizatorning g‘ovakligi shunchalik kichik bo‘ladi.

Sochma zichlik quyidagicha aniqlanadi: hajmi 10 ml bo‘lgan o‘lchov silindri texnik kimyoviy tarozida tortiladi, so‘ngra shisha tayoqcha yordamida zichlashtirib turilgan holatda o‘rganilayotgan katalizator bilan 10 ml li o‘lchov chizig‘igacha to‘ldiriladi va tarozida tortiladi. Olingan qiymatlar quyidagi formulaga qo‘yilib, sochma zichlik hisoblanadi:

$$\Delta = m_2 - m_1/10.$$

bunda:

m_1 – bo‘sh silindr massasi, g;

m_2 – katalizator bilan silindr massasi, g.

11.2. Gomogen kataliz

Kataliz bir necha usullardan iborat bo‘lib, ulardan gomogen kataliz alohida o‘rin tutadi. Gomogen katalizda reaksiyaga kirishuvchi moddalar bilan katalizator bir xil fazada bo‘ladi. Kataliz jarayonining qanday usulda borishidan qat’iy nazar, katalizator ishtirokidagi reaksiyalar, bir necha elementar reaksiyalarning yig‘indisidan tashkil topadi va faollanish energiyasining yig‘indisi katalizator ishtirokisiz boradigan reaksiyalarnikidan kichik bo‘ladi.

Gomogen katalizning asosiy tushunchalaridan biri, katalizator reaksiyaga kirishuvchi modda (reagent) molekulalari bilan beqaror (reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori bo‘lgan) oraliq birikma hosil qiladi va bu birikma har xil o‘zgarishlarga uchraydi. Oraliq beqaror birikma sifatida karbanion, karbkation va radikallar qatnashishi mumkin.

Erkin radikallar va atomlar. Erkin radikallar-juftlashmagan elektron tutgan ko‘p atomli neytral zarrachalardir. Erkin radikallar va atomlar (Cl tipidagi) turli xil kimyoviy reaksiyalarda, jumladan, gomogen-katalitik jarayonlarda faol oraliq zarrachalar hisoblanadi.

Quyida turli xil radikallarning ayrimlari keltirilgan:

$H^{\bullet}$	$CH_3^{\bullet}$	$C_2H_5^{\bullet}$	$CH_2{-}CH{=}CH_2^{\bullet}$	$C_6H_5{-}\dot{C}H_2$
vodorod atomi	metil	etil	allil	benzil

Shuni takidlash kerakki, radikal tajribada qo‘shbog‘ yoki aromatik halqaning bo‘lishi juftlashmagan elektronning delokallanishiga olib keladi, natijada uning reaksion qobiliyati susayadi.

Radikal yoki atomning muhim tavsiflaridan biri kimyoviy faolligi hisoblanadi. Kimyoviy faollik-nisbiy tushuncha; odatda, bu ikkita zarracha, shu jumladan, radikallar ishtirokidagi bir xil reaksiyalar tezlik doimiyliklarining nisbati orqali ifodalanadi. Erkin radikallarning kimyoviy faolligi bir qancha omillarga bog‘liq bo‘lib, ularga quyidagilarni kiritish mumkin.

a) radikal ishtirokidagi kimyoviy reaksiya turi. Masalan, quyidagi reaksiyada:

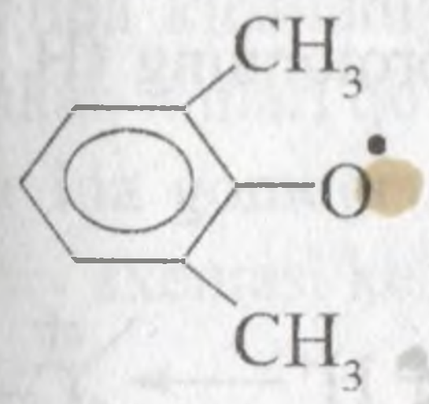
$$R^{\bullet}+CH_3R \rightarrow RH+\dot{C}H_2R$$

etil ($\cdot C_2H_5$) trixlormetil ($\cdot CCl_3$) va metil ($\cdot CH_3$) radikallaring faolligi (gaz fazada) 1:320:720 nisbatda bo‘ladi:

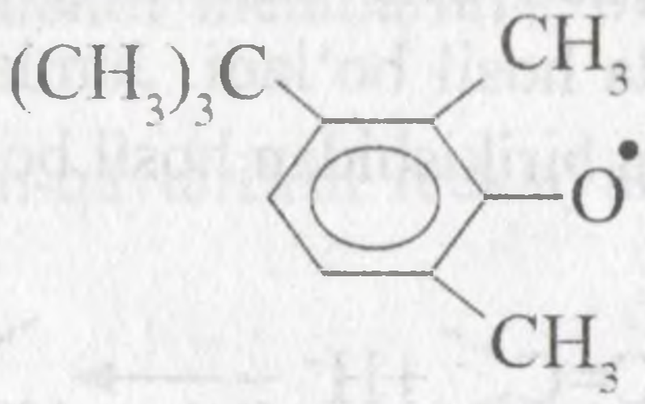
$$R^{\bullet}+CH_2{=}CH_2 \rightarrow R\dot{C}H_2{-}CH_2$$

kabi reaksiyada esa bu nisbat 1:2:2 ga teng.

b) reaksion markaz yaqinida hajmi katta o‘rinbosar mavjudligi. Masalan, o,o-dimetilfenoksilning tetrallilgidroksididan vodorod atomini tortib olish reaksiyasi tezlik doimiysi (suyuq fazada) $1{,}7\cdot10^3$ l/mol sek ga teng, 2,4,6-tritretbutilfenoksil esa shu reaksiyada $1\cdot10^1$ l/mol sek ga teng tezlik doimiysi bilan reaksiyaga kirishadi, ya’ni 2 ta tretbutil guruhi radikalning faolligini 2 marta kamaytiradi.



o,o-dimetilfenoksil



2,4,6-tritretbutilfenoksil

d) erkin valentlik (juftlashmagan elektron) namoyon qiluvchi atom bilan bog‘langan o‘rinbosarlar mavjudligi radikalning faolligi katta ta’sir ko‘rsatadi. Masalan, C–H bog‘idan vodorod atomini tortib olish bo‘yicha alkil radikalining faolligi bo‘yicha quyidagi qatorni tashkil qiladi:

$$\dot{C}H_3 \qquad CH_3–\dot{C}H_2 \qquad (CH_3)_3\dot{C}$$

Ta’kidlanganidek, juftlashmagan elektronning vinil guruhi yoki benzol halqasi bilan delokallanish radikal kimyoviy qobiliyatining pasayishiga olib keladi.

Karbkationlar va kation-radikallar. Uglerod atomida musbat zaryad tutgan karbkation-ionlardir. Ularning hosil bo‘lishi qanchalik oson bo‘lsa, turg‘unligi shunchalik yuqori va mos ravishda reaksion qobiliyati shunchalik past bo‘ladi. Ularning barqarorligi quyidagi holatlarda ortadi:

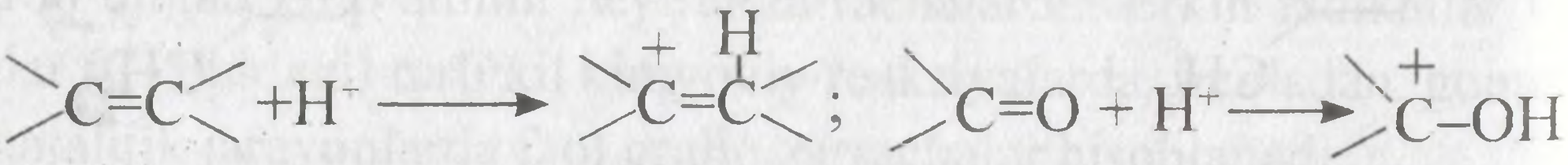
a) ularning tarkibidagi vodorodning -CH_3 yoki boshqa guruhga almashinishi:

$$\overset{+}{C}H_3 < CH_3 – CH_2 < (CH_3)_2\overset{+}{C}H < (CH_3)_3\overset{+}{C}$$

b) uning tarkibiga bo‘linmagan elektron juftli getero atom tutgan va p-elektronli guruhlar kiritilishi:

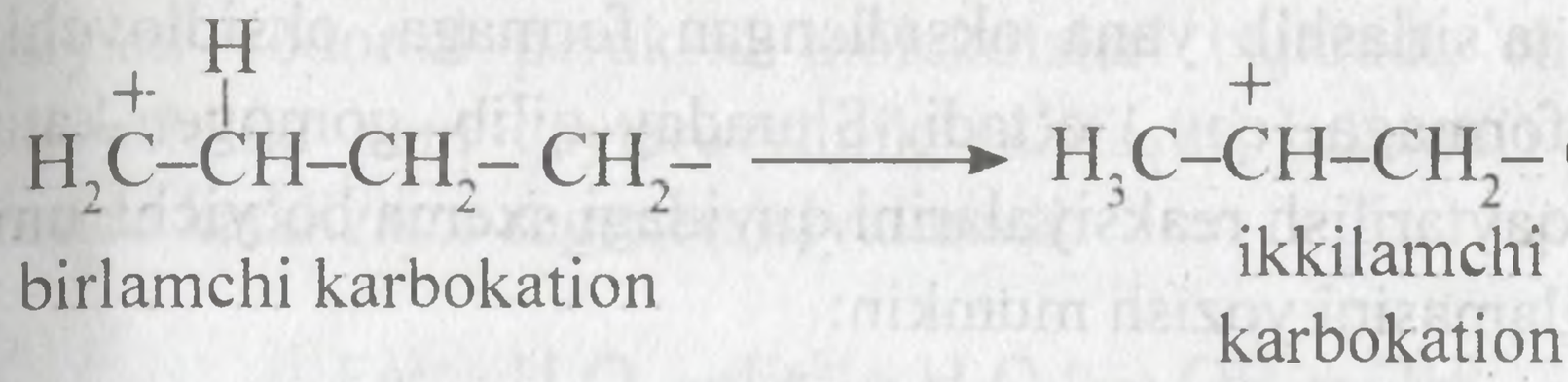
$$\overset{+}{C}H_3 < C_6H_5–\overset{+}{C}H_2 < (C_6H_5)_2\overset{+}{C}H$$

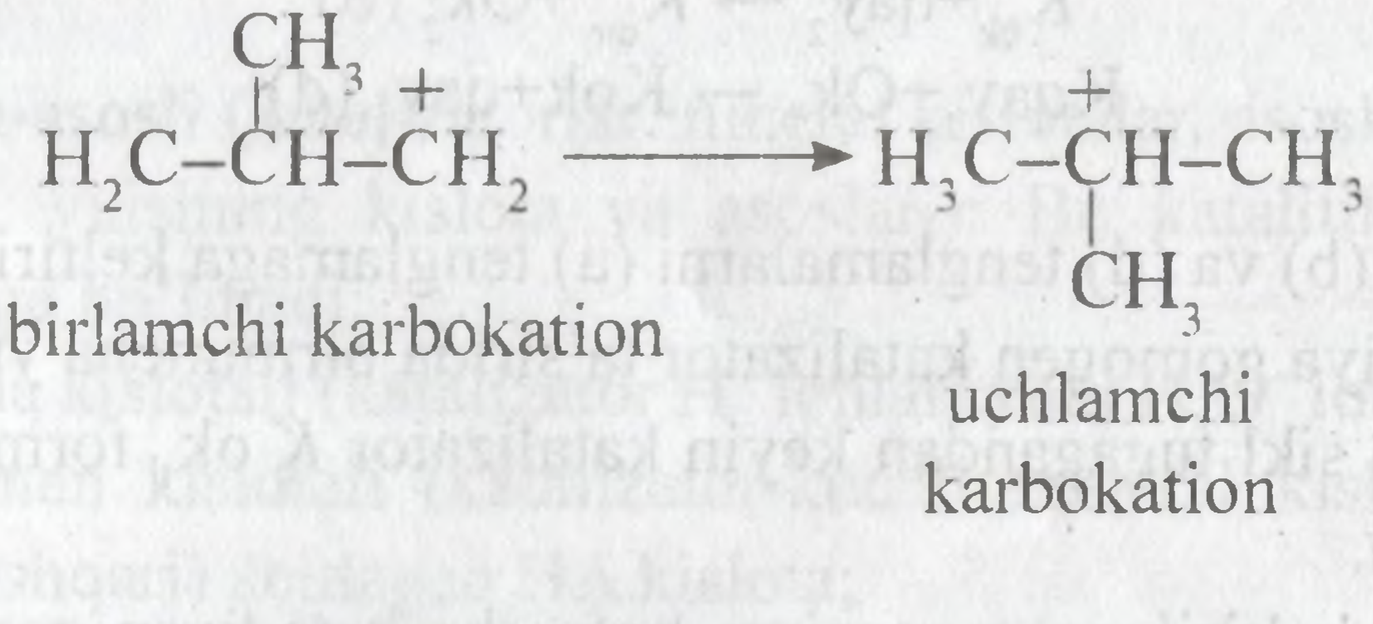
Undan tashqari karbkationning barqarorligi bo‘linmagan *r*–elektronlar jufti yoki qo‘shbog‘ hamda benzol halqasining p-elektronlari bilan ta’sirlashishi natijasida zaryadning delokallanishi bilan ham bog‘liq. Karbkationning barqarorligi ortishi bilan ularning reaksion qobiliyati kamayadi. Ular turli xil geterolitik reaksiyalarda faol oraliq zarracha sifatida hosil bo‘ladi. Jumladan, karbkationlar protonning (H^+) qo‘sh bog‘ga birikishidan hosil bo‘lishi mumkin:



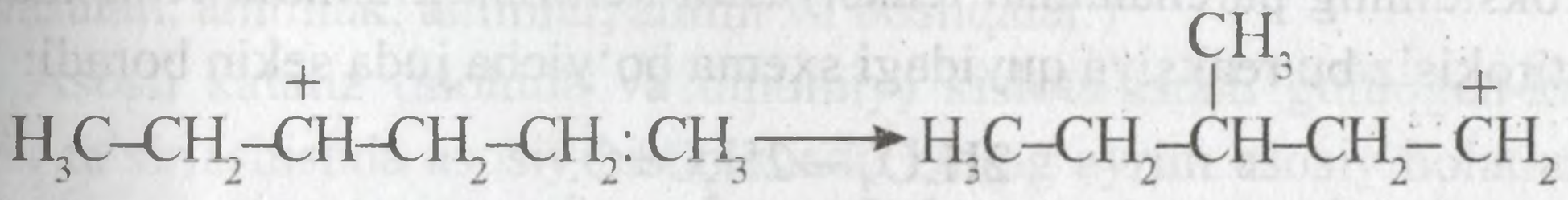
Erkin karbkationlar yuqori faol zarrachalar bo‘lib, juda katta tezlik bilan reaksiyaga kirishadi. Karbkationlarning radikallardan kimyoviy xossalariga ko‘ra farqlaridan biri katta tezlikda izomerlanishidir. Uglevodorodlarning izomerlanishi, ham gidrid-ionining ham karbkationning ko‘chishi hisobiga amalga oshishi mumkin.

Gidrid-ionning ko‘chishi quyidagi sxema bo‘yicha sodir bo‘ladi:





Metilanionning ko‘chib o‘tishi karbkation uglerod zanjirining izomerlanishiga olib keladi:



Kation-radikallar juftlashmagan elektron va musbat zaryadga ega bo‘ladi. Bunday zarrachalarni molekuladan elektron tortib olish va radikalga proton biriktirish orqali hosil qilish mumkin.

Gomogen-katalitik reaksiyalarning turlari

Gomogen-katalitik reaksiyalar quyidagilarga bo‘linadi:

1. Oksidlanish-qaytarilish (katalizator sifatida reaksion sistemaga tuz holida kiritiladigan o‘zgaruvchan valentli metallarning oddiy va murakkab ionlari qo‘llaniladi).

Quyida gomogen-katalitik oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining umumiy sxemasi keltirilgan:

$$Ok_1 + qay_2 \longrightarrow qay_1 + Ok_2 \ (a)$$

Bunda:

Ok_1–oksidlovchi; qay_2–uni qaytarilgan formasi;

qay_1–qaytaruvchi; Ok_2–uni oksidlangan formasi.

Bunday reaksiyalarda katalizatorlarning ta'siri shundan iboratki, uning oksidlangan formasi (K_{ok}) qaytaruvchi qay_2 bilan ta'sirlashib tezda qaytarilgan formaga ($K_{qay.}$) va qaytaruvchi esa oksidlangan formaga o'tadi. Katalizatorning qaytarilgan formasi ($K_{qay.}$) oksidlanuvchi bilan tezda ta'sirlashib yana oksidlangan formaga, oksidlovchi esa qaytarilgan formaga (qay_1) o'tadi. Shunday qilib, gomogen-katalitik oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini quyidagi sxema bo'yicha umumlashgan tenglamasini yozish mumkin:

$$K_{0k}+qay_2 \rightarrow K_{qay}+Ok_2 \text{ (b)}$$
$$Kqay_1+Ok_1 \rightarrow Kok+qay_1 \text{ (d)}$$

Umumiy (b) va (d) tenglamalarni (a) tenglamaga keltirish mumkin. Lekin, reaksiya gomogen katalizator ta'sirida birmuncha yuqori tezlikda boradi va sikl tugagandan keyin katalizator $K ok_1$ formada regeneratsiyalanadi.

Yuqorida keltirilgan mexanizm bo'yicha ketadigan gomogen-katalitik oksidlanish qaytarilish reaksiyasiga misol tariqasida vodorod peroksidining parchalanish reaksiyasini keltirish mumkin. Katalizator ishtirokisiz bu reaksiya quyidagi sxema bo'yicha juda sekin boradi:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O+O_2$$

Fe^{3-} ionlari (katalizator) ishtirokida esa reaksiyaning mexanizmi o'zgarib tezlik keskin ortadi.

a) katalizatorning oksidlangan formasi-Fe^{3+} ionlari, (metall ionlari yuqori oksidlangan darajasida oksidlovchi bo'ladi) qaytaruvchi-vodorod peroksid molekulalari bilan ta'sirlashib, qaytarilgan forma Fe^{2-} ga o'tadi, vodorod peroksid molekulalari esa oksidlangan formaga o'tadi va u $HO_2^{\cdot}$ radikallarini hosil qilib parchalanadi:

$$Fe^{3+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{2-}+H_2O_2^{+} \rightarrow H^{-}+HO_2^{\cdot}$$

b) hosil bo'lgan $HO_2^{\cdot}$ radikallari quyidagi sxema bo'yicha vodorod molekulalarining zanjirli parchalanishga olib keladi:

$$HO_2^{\cdot}+H_2O_2 \rightarrow HO^{\cdot}+O_2+H_2O$$
$$HO^{\cdot}+H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot}+H_2O$$
$$HO_2^{\cdot}+H_2O_2 \rightarrow HO^{\cdot}+O_2+H_2O$$

Bu sikl radikallarning rekombinatsiyasigacha, ya'ni zanjirli uzilishigacha davom etadi.

d) katalizatorning qaytarilgan formasi (Fe^{2+}) bilan oksidlovchi (bu funksiyani vodorod peroksid molekulalari bajaradi, chunki u ham oksidlovchilik, ham qaytaruvchilik vazifasini bajaradi) ta'sirlashishi natijasida katalizator regeneratsiyalanadi:

$$Fe^{2+}+ H_2O_2 \rightarrow Fe^{3-}+ H_2O_2^{-} \rightarrow OH^{\cdot} + OH^{-}$$

2)kislota-asosli (katalizatorlar mineral kislotalar, asoslar, Brensted-Louri va L yuisining kislota va asoslari): Bu katalitik reaksiyalar quyidagilarga bo'linadi:

a) alohida kislotali (katalizator H^- ionlari yoki H_3O^- ionlari);

b) umuman kislotali (katalizator-kuchli mineral kislotalar, ya'ni H_3O^+ dan tashqari) xohlagan HA kislota;

d) alohida asosli (katalizator-OH ionlari):

e) umumiy asosli (katalizator-OH dan tashqari xohlagan V: (V^-) asos (masalan, ammiak, aminlar, anilin va boshqalar.)

Asosli kataliz (alohida va umumiy) kislota-asosli gomogen-kata-litik ta'sirlashishda asosiy hisoblanadi. Uning ayrim asosiy holatlarini misollar yordamida ko'rib o'tamiz.

Asosli katalizda (maxsus va umumiy) reagent molekulalarning faollanishi protonning ajralishi va faol anionning hosil bo'lishi yoki vodorod bog'i hisobiga kompleks hosil bo'lishidan iborat:

a) alohida asosli $AH+OH^- \rightarrow A^-+H_2O$

b) umumiy asosli $AH+B:$ (yoki B^-) $\rightarrow A^-+BH^+$ (yoki BH)

Keyin esa faol reagent (karbanion) ning o'zgarishi ikki xil mexanizm asosida boradi:

1) elektron bulutining qayta taqsimlanishi natijasida karbanionning monomolekulyar parchalanishi va katalizatorning regeneratsiyala-nishidan iborat, bunda birdaniga reaksiyaning hamma mahsulotlari yoki reaksiya mahsuloti va yangi oraliq mahsulot (aniqrog'i oraliq birikma)

hosil bo‘lishidan iborat, keyingi bosqichda oraliq birikma reaksiya mahsulotiga aylanadi va katalizator regeneratsiyalanadi.

Misol sifatida ushbu mexanizm orqali boradigan to‘yingan organik kislotalarning dekarboksillanish reaksiyasini quyidagi sxema bo‘yicha ko‘rsatish mumkin:

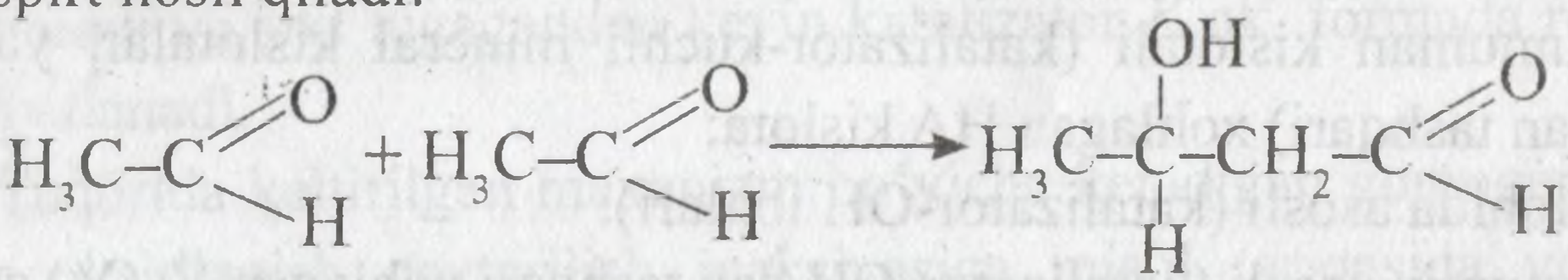
$RCH_2–COOH+OH^- \rightarrow RCH_2COO^-+H_2O$ (faollanish)

$RCH_2COO^- \rightarrow CO_2+RCH_2$ (R_1 va yangi oraliq mahsulotni hosil qilib monomolekulyar parchalanish).

$RCH_2^-+H_2O \rightarrow RCH_3+OH^-$ (R_2 mahsulotning hosil bo‘lishi va OH^- R_2 katalizatorning regeneratsiyasi)

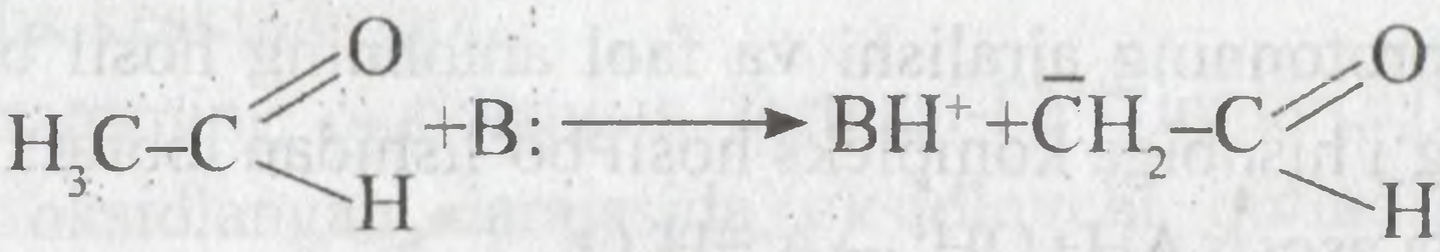
2) katalizator bilan faollangan reagentni nukleofil sifatida ikkinchi reagent molekulalari bilan (yoki birinchi reagentning o‘zini molekulalari bilan) ta’sirlashib karbanion hosil qilishidan iborat.

Misol sifatida aldol kondensatsiyalanish reaksiyasini keltirish mumkin. Bunda atsetal degidning ikkita molekulasi ta’sirlashib aldegidospirt hosil qiladi:

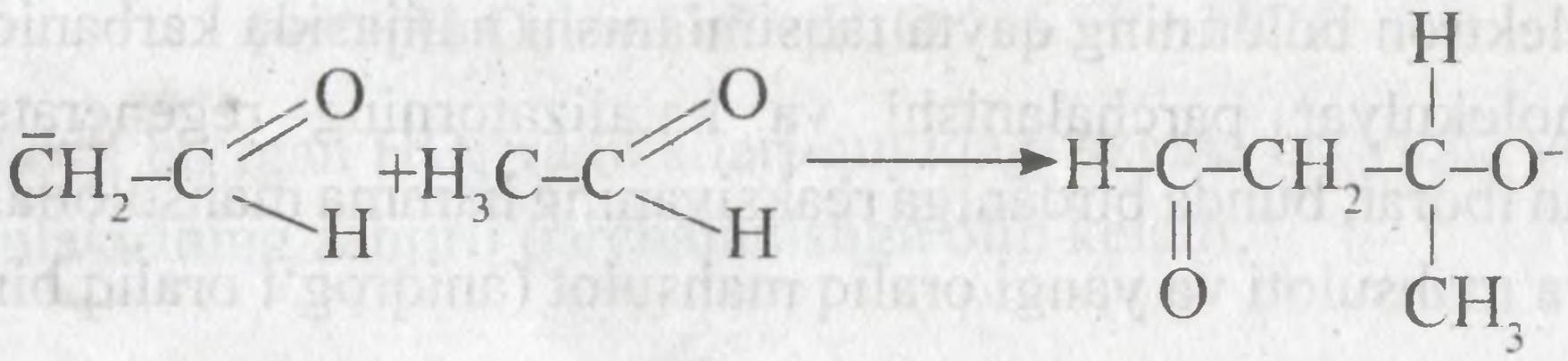


Asosli katalizatorlar (V) (ammiak, anilin, trimetilamin va boshqa Brensted-Lauri asoslari) ishtirokida bu reaksiya ikkinchi mexanizm asosida boradi.

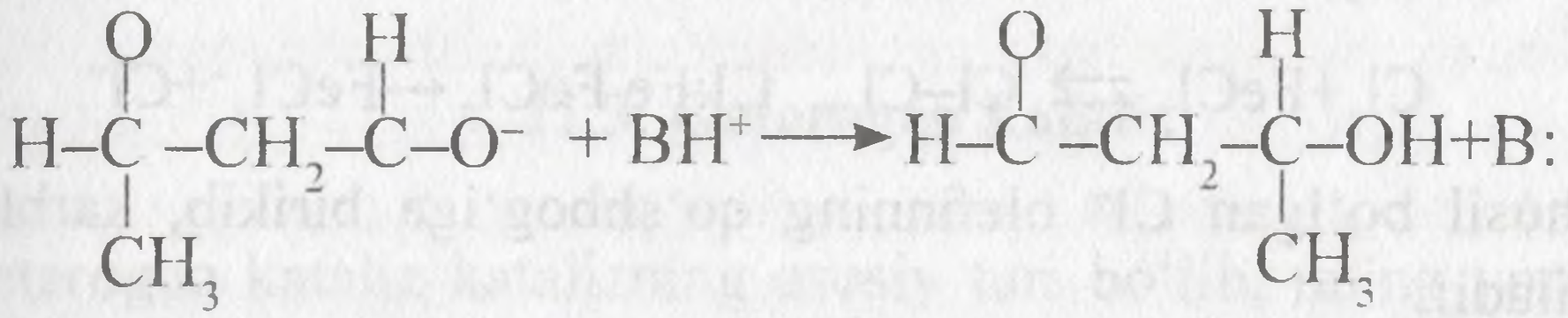
Birinchi bosqich reagent molekulalarining katalizator ishtirokida oraliq birikma-karbanion hosil qilinishidan iborat:



Keyin esa hosil bo‘lgan karbanion nukleofil sifatida atsetaldegidning ikkinchi molekulasi bilan ta’sirlashib yangi oraliq birikma yangi karbanion hosil qiladi:



Keyingi bosqich bir vaqtning o‘zida oxirgi mahsulot (aldegidospirt) hosil bo‘lishi va katalizatorning regeneratsiyasidan iborat:



Hamma reaksiyalarning tezligi limitlovchi, ya’ni ikkinchi bosqichning tezligi bilan aniqlanadi.

d) umumiy kislota-asosli (katalizator sifatida juft modda Brensted kislotasi va Brensted asosi, ya’ni NA-V: qo‘llaniladi);

e) elektrofil (katalizator-L yuis kislotalari: $AlCl_3$, BF_3, $CoCl_3$, bir qator hollarda esa metall ionlari: Li^+, Ag^-, Hg^{2+} hamma zarrachalar elektron juftiga nisbatan akseptor hisoblanadi). Bunday katalizga aromatik uglevodlarning elektrofil o‘rin olish reaksiyasi (alkillash, nitrollash) va olefinlarga galogenlarning birikishi misol bo‘ladi.

Aromatik uglevodlarning elektrofil o‘rin olish reaksiyasi mexanizmi quyidagicha:

a) elektrofil o‘rin olishga katalizatorni reagentlarning birortasi bilan kislota-asosli reaksiyasi misol bo‘ladi, reaksiya davomida elektrofil zarracha X^- regeneratsiyalanadi:

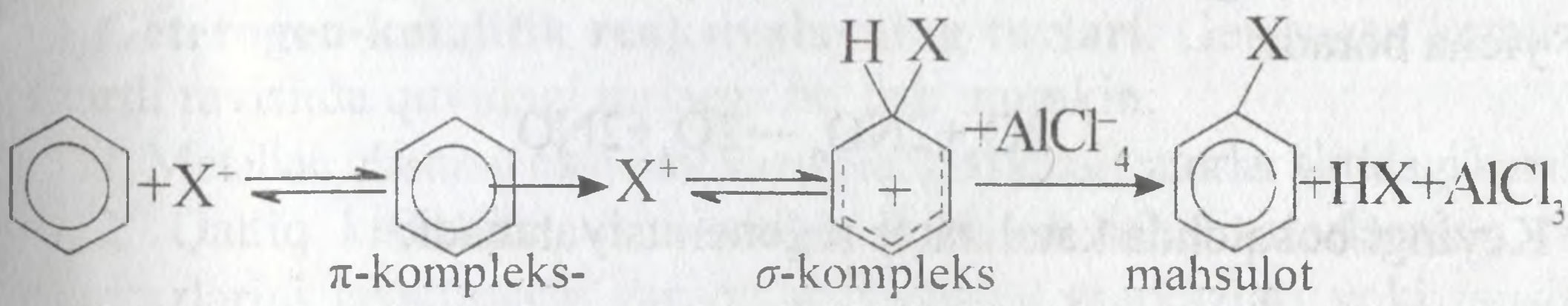
benzolni alkilgaloid bilan alkillash

$$RCl+AlCl_3 \rightarrow R\cdots Cl\cdots AlCl_3 \rightarrow AlCl_4^-R^-$$

benzolni olefinlar bilan alkillash

$$R\text{-}CH{=}CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow RC^-H\text{-}CH_3 + HSO_4^-,$$

b) keyinchalik reaksiya quyidagi sxema bo‘yicha boradi.



Elektrofil gomogen-katalizga olefinlarni galogenlash reaksiyasi ham misol bo‘ladi. Jarayon quyidagi bosqichlarda ketadi:

a) birinchi bosqichda xlor molekulalari katalizator bilan ta’sirlashib AK kompleks (katalizator-reagent) hosil bo‘ladi, katalizator sifatida

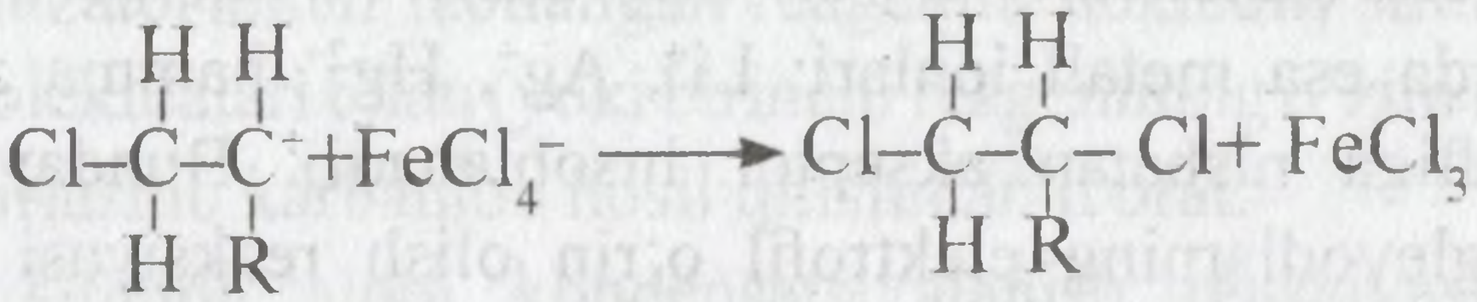
L yuis kislotasi–$FeCl_3$ qo‘llaniladi. Uning dissotsilanishidan elektrofil zarracha (X^+), ya’ni Cl^+ hosil bo‘ladi:

$$Cl_2+FeCl_3 \rightleftarrows Cl–Cl...\ Cl:Fe\ FeCl_3 \leftarrow FeCl_4^- + Cl^+$$

b) hosil bo‘lgan Cl^+ olefinning qo‘shbog‘iga birikib, karbkation hosil qiladi:

$$Cl^+ + CH_2=CHR \rightarrow ClCH_2-\overset{+}{C}HR$$

d) oxirgi bosqichda oraliq modda-karbakation $FeCl^-_4$ zarrachalari bilan ta’sirlashib mahsulot digalogenalkan hosil bo‘ladi va katalizator regeneratsiyalanadi:



3. Koordinatsion gomogen-katalitik reaksiya (katalizator-reaksion muhitda eruvchan kompleks birikma).

4. Gaz fazasidagi gomogen-katalitik reaksiyalar (katalizator kimyoviy faol gazlar: NO, NO_2, Br_2 va ayrim boshqa moddalar). Bunday reaksiyalarga misol sifatida gaz fazasidagi katalizator-NO_2 ishtirokida SO_2ni SO_3 gacha katalitik oksidlanishini keltirish mumkin. Bu reaksiya katalizatorsiz juda sekin boradi, NO_2 ishtirokida tezlik birmuncha ortadi. Bunga sabab katalizator ishtirokida reaktsiya yo‘nalishi o‘zgaradi, ya’ni faollanish energiyasi pastroq, ketishi qulay bo‘lgan yo‘nalish bo‘yicha ketadi:

$2O_2+O_2 \rightarrow 2O_3$ (reaksiya katalizatorsiz juda sekin ketadi)

Gaz fazasidagi katalizator ishtirokida reaksiya yangi yo‘nalish bo‘yicha boradi:

$$2O_2+2NO_2 \rightarrow 2O_3+2NO$$

Keyingi bosqichda katalizator regeneratsiyalanadi:

$$2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Yangi yo‘nalishdagi ikkala tenglama umumlashtirilsa, yuqoridagi tenglama hosil bo‘ladi:

$$2O_2+O_2 \rightarrow 2O_3 (\text{ tez ketadi})$$

5.Fermentativ kataliz (katalizatorlar-turli xil fermentlar yoki biokatalizatorlar).

11.3. Geterogen kataliz

Geterogen kataliz katalizning asosiy turi bo‘lib, uning yordamida ko‘plab noorganik va organik moddalar sintez qilinadi, shuningdek, kimyoviy va neftkimyoviy jarayonlar amalga oshiriladi.

Quyida ularning tasdig‘i sifatida geterogen katalizatorlar ishtirokida amalga oshiriladigan jarayonlar keltirilgan:

– kontakt usuli bilan sulfat kislota olish;

– ammiak ishlab chiqarish (Gebber jarayoni)–katalizator har xil metallar qo‘shib promotorlangan temir;

– qo‘sh bog‘ (C=C), C=O va uch bog‘ (C°C)larni gidrogenlash jarayoni (masalan, yog‘ni gidrogenlash, benzoldan siklogeksan olish), neft va u asosida olingan moddalarni gidrotozalash-katalizatorlar platina yoki nikel:

– neft tarkibidagi uglevodorodlarni katalitik krekinglash; tarmoqlanmagan alkanlarni izomerlash;

– ko‘plab oksidlash reaksiyalari; etilenni etilen oksidigacha oksidlash (kumush katalizatorlar); propilenni akroleingacha oksidlash (vismut molibdat va surma oksid asosida olingan katalizatorlar);

– piridin va α-pikolinning sanoatda sintezi (psevdosuyuq qatlamda ishlatiladigan alyumosilikat katalizator);

– Sigler-Natta katalizatorini qo‘llab, olefinlar asosida polimerlar olish;

Geterogen katalizda katalizator va reagentlar har xil fazani tashkil qiladi va reaksiya gomogen katalizdan farqli holda chegara sirtida boradi.

Geterogen-katalitik reaksiyalarning turlari. Geterogen katalizni shartli ravishda quyidagi turlarga bo‘lish mumkin:

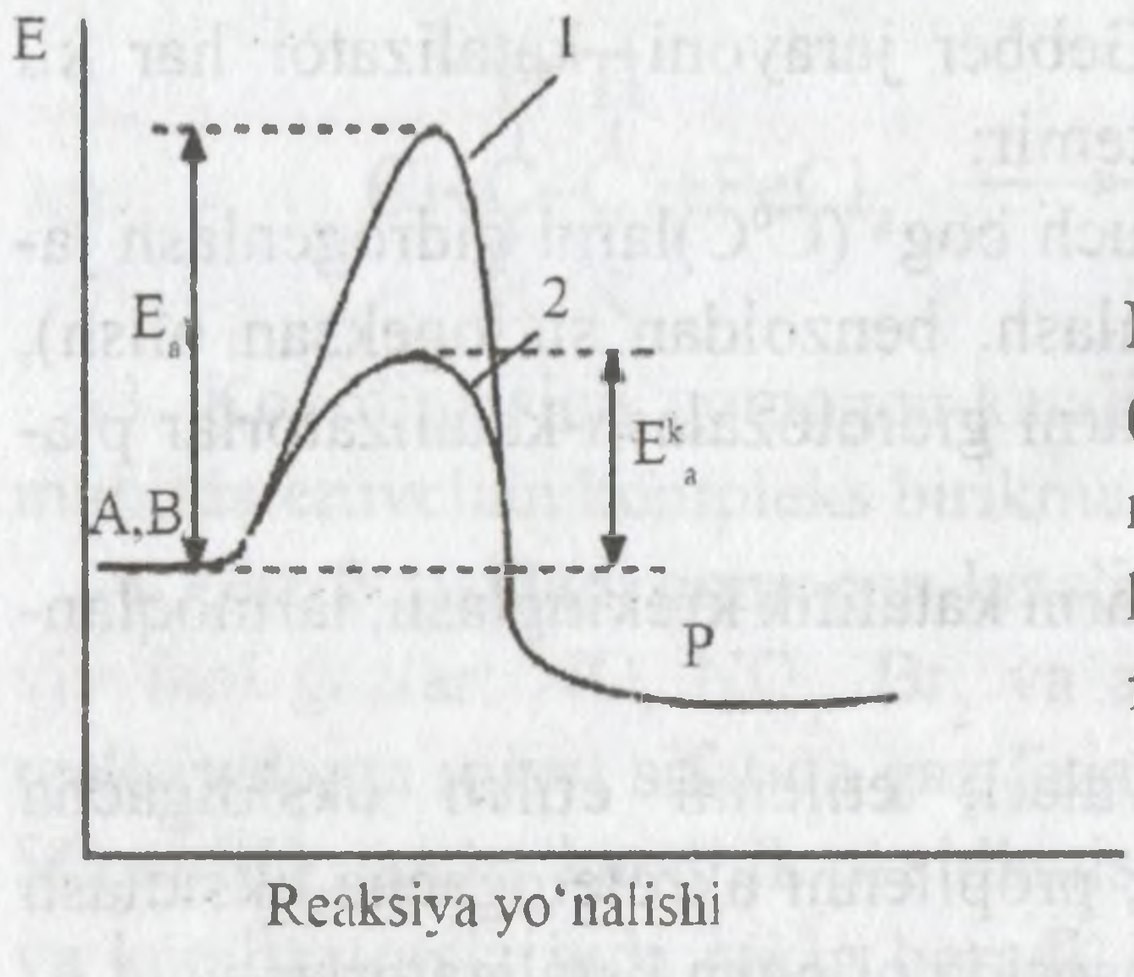
1. Metallar, ularning oksidlari va qoplangan katalizatorlar sirtidagi kataliz.

2. Qattiq kislotalar va oksidlar (kislotali katalizatorlarning faol markazlarini tavsiflovchi protonlar-Brensted markazlari yoki taqsimlanmagan elektron juftini biriktiruvchi atomlar-Lyuis markazlari: masalan, alyuminiy oksidi sirtidagi alyuminiy atomlari). Bunda faol markazlar protonlarga akseptor yoki elektron juftlarga donor bo‘ladi.

3.Ko‘p funksional katalizatorlar sirtidagi kataliz. Bunday katalizatorlar o‘zida har xil funksiyalarni mujassamlashtirgan bo‘lib, kompo-

nentlar aralashmasidan tashkil topadi. Masalan, metall katalizator (platina yoki nikel) kislotali katalizator (aluminiy oksid) bilan kombinatsiyalashtiriladi, bu katalizator L yuis kislotasi vazifasini o‘taydi.

4.Geterogenlashtirilgan metall kompleks sirtidagi kataliz (katalizatorlar-polistirol, shisha va boshqa qattiq tashuvchilar sirtiga o‘tkazilgan metall komplekslari).Geterogen katalizda ham boshqa tur katalizdagi singari katalizatorning ta`siri reaksiyaning faollanish energiyasini kamaytirishga asoslangan, lekin shu bilan birga reagentlar va hosil bo‘luvchi moddalarning energiyasini, ya’ni reaksiyaning issiqlik effektini o‘zgartirmaydi. Bu holat quyidagi rasm va jadvalda keltirilgan.



Nokatalitik (1) va katalitik reaksiyaning (2) energetik holati. Bunda E_a nokatalitik reaksiyaning, E_a^k-geterogen katalizator ishtirokidagi reaksiyasi faollanish energiyasi bo‘lib, $E_a^k < E_a$

16-jadval

Har xil tabiatga ega bo‘lgan katalizatorlar ishtirokida olib borilgan geterogen-katalitik reaksiyalarning faollanish energiyasi qiymatlari

Reaksiya va uning tenglamasi	**Katalizatorsiz, E_a, kJ/mol**	**Katalizator**	**E_a^k (katalizator ishtirokida faollanish energiyasi), kJ/mol**
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	182	Mis, nikel, platina	29–50
$SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow SO_3$	240	Platina	60
$H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$	244	Platina, oltin	136 121

11.4. Katalizatorning faolligiga turli omillarning ta'siri

Haroratning ta'siri. Harorat katalizatorlarning faolligiga ta'sir qiladi. Har bir katalizator tarkibi va tayyorlash sharoiti va texnologiyasiga qarab, ma'lum reaksiya uchun ma'lum harorat chegarasida eng katta faollikka ega bo'ladi. Odatda, katalizator qancha faol bo'lsa, uning past haroratdagi faolligi shuncha katta bo'ladi va haroratning katalizatorni faolligiga ta'siri keskinroq seziladi.

Haroratning katalizator normal ishlaydigan ish haroratidan oshishi uning faolligini kamaytiridi. Hatto uni butunlay passiv qilib qo'yadi. Neft mahsulotlarini gidrotozalash harorati 400°C oshishi natijasida gazning hosil bo'lishi bir muncha ko'payib kreking jarayoni ketishi mumkin. Shuning uchun ayrim hollarda katalizatorning faolligini ushlab turish uchun harorat 380 °C gacha ko'tariladi. Harorat 380 °C da katalizatorning faolligi pasayishi bilan katalizator regeneratsiya qilinadi. Katalizatorning faolligi namoyon bo'ladigan harorat uning qanday tayyorlanganligiga va reaksiya mexanizmiga bog'liq.

Bosimning ta'siri. Bosimning o'zgarishi bilan katalitik reaksiyalarning unumi, umuman Le -Shatele prinsipiga bo'ysinadi, ya'ni bosimning oshishi reaksiyaning ketishini tezlashtiradi, binobarin hajm kamayadi. Shuning uchun gidridlash jarayoniga reaksiya tezligi va katalizatorning faolligi oshadi. Ko'pgina katalitik reaksiyalar atmosfera bosimida ketmasligi mumkin. Hajmning kamayishi hisobiga ko'pgina hollarda bosimni oshishi reaksiya tezligini oshirishi mumkin. Bosimning oshishi natijasida reaksiyaga kirishayotgan reagentlarni molekulalarining bir - biri bilan uchrashish tezligi oshadi, ya'ni hajm birligida reaksiyaga kirishuvchi molekulalarning konsentratsiyasi oshadi.

Hajmiy tezlik va ta'sirlanish vaqti. Reaksiya boradigan hajmda gomogen katalizda reaksiyaga kirishuvchi moddalar bilan katalizator bir holatda bo'lganligi uchun katalizator reagentlar bilan tekis aralashgan bo'ladi.

Geterogen katalizada katalizator qattiq holatda bo'lib, bug' va gaz holatda reagent katalizator ustidan o'tib turadi. Shuning uchun geterogen katalizda katalizator sirtidan o'tib turadigan reagentning miqdorini va katalizatorning miqdorini xarakterlovchi kattalik qabul etilgan. U

hajmiy tezlik deb ataladi. Reaktor oqimda yoki sirkulyatsiyada ishlasa, jarayoning ketish tezligi hajmiy tezlik birligi bilan xarakterlanadi. Hajmiy tezlik deb, bir soatda bir birlik katalizator usitidan o‘tadigan xomashyo miqdori nisbatiga aytiladi:

$$v = \frac{V_{xomashyo}}{V_{katalizator}},$$

bunda

v – hajmiy tezlik;

V – xomashyo hajmi.

Normal bosimda quyidagi formula orqali ifodalanadi: $V_{xomashyo}$ va $V_{katalizator}$ bir xil o‘lcham birlikda bo‘lishi kerak.

Reaksiya gaz bosimi ostida olib borilsa, hajmiy tezlikni hisoblash uchun u normal bosimga o‘tkazilib hisoblanadi (0,760 mm sim. ust.) reaksiya bir atmosfera bosimda bug‘ fazasida olib borilsa, hajmiy tezlik quyidagi formulalar bilan hisoblanadi:

$$XT = \frac{22400Vd}{MVk},$$

bunda

V – 1 soatda o‘tadigan reagentlarning hajmi;

d – zichlik;

V_k – katalizatorning hajmi.

Masalan; 100 sm^3 katalizator ustidan bir soatda 50 sm^3 etil spirtining bug‘i o‘tsa, hajmiy tezlik

$$XT = \frac{22400 \cdot 50 \cdot 0,8}{46100} = 195 \cdot$$

Geterogen katalizda reaksiyani borishi reagentning katalizator yuzasida adsorbsiya qilinishi, ya’ni reagent katalizator yuzasi bilan ma’lum vaqt kontaktda bo‘lishi bilan sodir bo‘ladi.

Geterogen katalizda reagentning adsorbsiyalanish vaqti katta ahamiyatga ega, shuning uchun reaksiyani olib borishda adsorbsiyalanish vaqti bilan hisoblashish kerak bo‘ladi. Ma’lum katalizator hajmi bilan

vaqt birligida, 1 bug' hajmini uchrashish vaqti deyiladigan kattalik bilan xarakterlanadi.

Uchrashish vaqti hajmiy tezlikga nisbatan qarama - qarshi kattalikdir. Masalan: 100 mm spirt 1 saot davomida 50 sm^3 katalizator ustidan o'tsa, hajmiy tezlik 195. Shuningdek, uchrashish vaqti

$$U_v = \frac{3600}{XT} = \frac{3600}{195} = 17 sek.$$

Geterogen katalizda hajmiy tezlik va oniy tezlik reaksiyaning borish tezligini baholashda, katalizatorning faolligini belgilaydigan asosiy omillardan hisoblanadi.

11.5. Geterogen kataliz nazariyasi

Organik kimyo va neftni qayta ishlash jarayonlarida katalizatorlardan foydalanish keng ma'noda amalga oshirila boshlandi. Jarayonlar uchun katalizatorlar ilmiy tajribalar olib borish natijasida yaratildi. Jarayonlar uchun katalizatorlarning katalitik xossalarini tushuntirib beradigan umumiy nazariya xali mavjud emas, ammo katalizning turli tomonlarini tushuntirib beradigan nazariyalar mavjud. Lekin bu nazariyalar to'liq mavjud emas.

Kataliz nazariyasi ikki guruhga kimyoviy nazariya (oraliq birikmalar nazariyasi) va fizikaviy nazariyaga bo'linadi. Oraliq birikmalar nazariyasi gomogen katalizni yaxshi tushuntirib bersada, getrogen katalizda kuzatiladigan turli omillarning sababini tushuntirib bera olmaydi. Masalan, katalizator yuzasini tuzilish va zaharlanish sabablarini tushuntirib bera olmaydi.

So'nggi vaqtlarda bu nazariya kataliz hodisasining fizikaviy tomonning adsorbsiyasini e'tiborga oldi va kataliz hodisasini to'laroq tushuntirib berishga imkon berdi.

Katalizning fizik nazariyasi katalizning birinchi bosqichidan reagentlar katalizator yuzasida adsorbsiyalanadi. Fizik nazariya geterogen katalizdagi ko'pgina tajribalardan olingan natijalarni tushuntirib bera oldi.

Adsorbsiyalanishda reagent adsorbent yuzasiga turli kuchlar vositasida tortilishi mumkun. Fizik adsorbsiyalanishda reagent adsorbent yuzasiga kuchsiz bog‘langan bo‘lib, Van - der -Vaals kuchi bilan tortilib turadi.

Agarda reagent molekulalari qutblangan bo‘lsa, u yuzaga aryontatsion kuch bilan tortiladi. Reagent molekulalari qutblangan bo‘lmasa, ular adsorbent yuzasidagi mavjud zaryadlar yoki dipol molekulalar ta’sirida induksion dipol bo‘lishi natijasida yuzaga induksion kuch tasirida tortiladi va nihoyat dispersion kuch bilan vodorod bog‘lanish vositasida tortiladi.

Kimyoviy adsorbsiyalanishda adsorbent valent kuchlari reagent molekulalari ta’sirida adsorbent yuzasiga kimyoviy bog‘langan bo‘ladi.

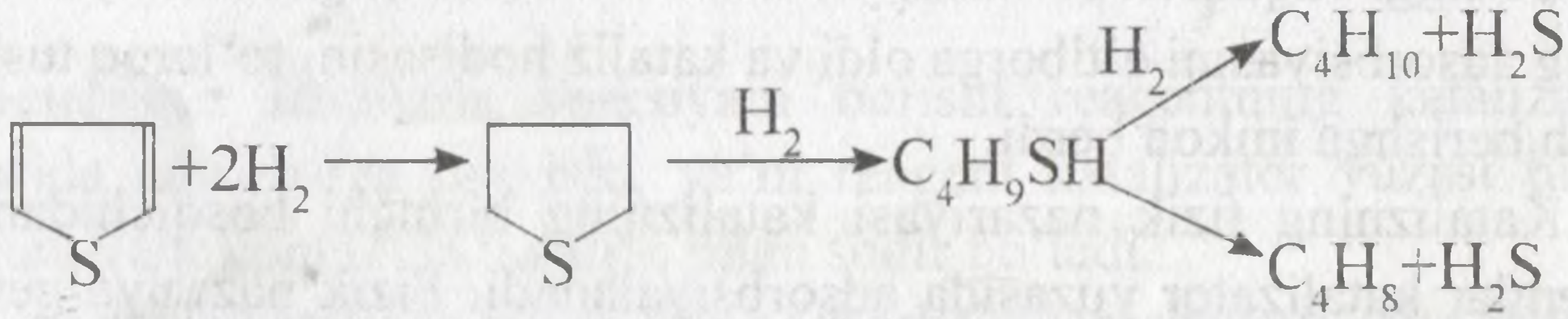
Reagent adsorbent yuzasidagi molekula, atom yoki ionlar bilan kimyoviy reaksiyaga kirishib adsorbent yuzasida yuza birikmalarini hosil qiladi, natijada reaksiya boshlanadi.

Katalizator yuzasida reaksiya ketadi. Hosil bo‘lgan modda katalizator yuzasidan uzoqlashadi va uning o‘rniga reaksiyaga kirishuvchi moddalarning yangi qismlari adsorbsiyalanadi.

D.I. Mendeleyevning geterogen katalizda reagent adsorbent yuzasiga adsorbsiyalanish natijasida katalizator yuzasidagi faol markazlar ta’siriga uchraydi va molekulalarda bog‘lanishlar bo‘shashadi va hatto uziladi. Buning uchun kam faollanish energiyasi kerak bo‘ladi va reaksiyaning borishi osonlashadi.

So‘nggi vaqtda olib borilgan ilmiy izlanishlar, haqiqatan ham katalizning birinchi bosqichida reagent bilan katalizator orasida kimyoviy birikmalar hosil bo‘lishini ko‘rsatdi. Kimyoviy va fizikaviy nazariyalar birgalikda katalizator yuzasida ketadigan hodisalarni to‘laroq tushuntirib berdi.

Tiofenning gidrogenoliz reaksiyasi alyumosilkat sirtida katalizator quyidagicha boradi:



Ushbu jarayon neft va gazni oltingugurtli birikmalardan kataliтik tozalashning asosi hisoblanadi va katalizator sifatida alyumosi-

likatdan tashqari ko‘plab sistemalar ham qo‘llaniladi. Ahamiyatli tomoni shundaki, H_2S aminli erituvchilar yordamida ushlab qolinadi, lekin merkaptanlar to‘liq ushlab qolinmaydi. Merkaptanlarni avval H_2S ga o‘tkazilib, keyin esa erituvchi yordamida tozalash qulay hisoblanadi.

Nazorat savollari

1.Katalizatorlarning, faolligi stabilligi va selektivligi haqida ma'lumot berinig

2.Katalizatorning sochma zichligi qanday aniqlanadi?

3.Karbkationlar va kation -radikallar nima?

4.Geterogen kataliz deb nimaga aytiladi?

5.Geterogen kataliz nazariyasi deb nimaga aytiladi?

Katalizatorlarning faolligi jarayonidan chiqadigan benzinni miqdori bilan belgilanadi.

12.2. Katalitik kreking jarayonining asosiy omillari

Katalitik kreking jarayoni xomashyo tarkibidagi uglevodorodlarni chuqur o‘zgarishi, asosiy mahsulotning miqdori va sifatining yaxshilanishi bilan aniqlanadi. Uglevodorod birikmalarning chuqur o‘zgarishi deb, gaz, benzin va koksning katalitik kreking natijasida chiqadigan miqdoriga aytiladi.

Katalitik kreking jarayonining asosiy omillarga katalizatorning xossasi, xomashyoning sifati, harorat, katalizatorning xomashyo bilan ta’sirlanish vaqti va katalizatorning reaksiya zonasida aylanishi kiradi. Katalitik kreking jarayonida tarkibida seolit bo‘lgan katalizatorining ishlatilishi natijasida benzinning chiqish miqdori ko‘paydi, gaz tarkibida olefin C_3–C_4 miqdori va hosil bo‘ladigan umumiy gazning miqdorikamaydi.

Katalitik kreking jarayonini muvaffaqiyatli olib borishni xomashyoning kimyoviy va fraksiyalarning tarkibidagi uglevodorodlarning tuzilishiga bog‘liq. Katalitik kreking jarayonining asosiy xomashyosi keng vakuum fraksiyasi bo‘lib, u 350–500°C qaynovchi uglevodorod birikmalaridan iborat. Bu xomashyoning tarkibida, asosan, parafinlar, polisiklik aromatik uglevodorodlar, smolalar, oltingugurtli va azotli birikmalar bo‘ladi. Katalitik kreking jarayonini muvaffaqiyatli olib borish uchun, azotli birikmalar katalizatorning faolligini pasayishiga olib kelishi aniqlandi.

Xomashyo tarkibida azotli birikma 0.117% massa bo‘lganda benzinning sifati yomonlashgan, to‘yinmagan uglevodorodlarning miqdori oshgan. Bu esa katalizatorni azotli birikmalar zaharlab, katalizatorning faolligini pasayishiga olib kelgan, - degan xulosaga kelish mumkin. Ayniqsa, asos xossaga ega va molekulyar massasi yuqori bo‘lgan azotli birikmalarni katalizator uchun kuchli zaharlovchi hisoblanadi. Tarkibida seolit bo‘lgan katalizatorlar azotli birikmalar ta’siriga chidamli bo‘lib, ular regeneratsiya qilinganda, dastlabki faollikka qaytishi kuzatilgan.

Oltingugurtli birikmalar sintetik katalizatorlarning faolligiga uncha ta’sir etmasa ham, yuqori oltingugurtli xomashyoda og‘ir metall organik birikmalari (vanadiy, kobalt, nikel) bo‘lishi kuzatilgan. Bu

og‘ir metall organik birikmalari katalizatorning g‘ovaklariga o‘tirib qoladi va uning faolligini pasaytiradi. Xomashyo tarkibida nikelning bo‘lishi degidridlash jarayonini tezlashtirib, gaz tarkibida vodorodning miqdorini oshirib yuboradi. Qo‘shimcha koks hosil bo‘lishini boshqa metallar ham vujudga keltiradi.

Katalitik kreking uchun xomashyo sifatida kokslash va gidrokreking gazoyllari ishlatilishi mumkin. Kokslash va gidrokreking gazoyllarining tarkibida to‘yinmagan va aromatik uglevodorodlar, oltingugurt va azot birikmalari, to‘g‘ridan-to‘g‘ri haydash usuli bilan olingan gazoyllar tarkibida uchraydigan yuqori ko‘rsatilgan birikmalar ortiqcha bo‘ladi.

Gidrokreking qilingan gazoyllar katalitik kreking uchun yaxshi xomashyo hisoblanib, uning tarkibida kam miqdorda oltingugurt, azot va koks hosil qiluvchi uglevodorodlar kam bo‘ladi. Gidrokreking qilingan 351–456°C haroratda qaynovchi vakuum gazoyli tarkibidagi 2% oltingugurt va 0,1% azot, 0,1% oltingugurt va 0,03% azot, koks hosil bo‘lishi 0,06% gacha pasayadi.

Qoldiq xomashyo cheklangan miqdorda ishlatiladi, chunki uning tarkibida smolalar va og‘ir metallar, uning tarkibida ko‘p bo‘lganligi uchun katalizatorning yuzasida ko‘p koks hosil bo‘lishiga va katalizatorning faolligini tezda kamayishiga olib keladi.

Qoldiq xomashyo propan yordamida deasfaltizatsiya qilinib, uni gidrotozalash natijasida uning tarkibidagi oltingugurtli, azotli va metalloorganik birikmalardan tozalanadi. Gidrotozalangan xomashyo tarkibida oltingugurt 3–3,1% dan 0,3–0,36% gacha, kokslanish 0,04–0,06% dan 0,018% ga kamaygan. Gidrotozalagan xomashyo katalitik kreking qilingan vaqtda benzinning chiqish miqdori 2,7%ga oshgan.

Katalitik kreking jarayonining ko‘rsatkichlarini oshishi, gidrotozalagan xomashyoni alyumokobalt va alyumonikelmolibden katalizatorilardan o‘tkazilishi natijasida og‘ir metallar ushlab qolingan, azotli oltingugurtli birikmalar vodorod ishtirokida serovodorod va ammiakka aylangan. Natijada xomashyo tarkibida kimyoviy va fraksiyaning tarkibi o‘zgargan. Polisiklik aromatik uglevodorodlar kamaygan, parafin-naften uglevodorodlarni va ozgina yengil fraksiyalarining miqdorini oshganligi kuzatilgan.

Katalizatorning sirkulyasiya darajasi

Katalitik kreking jarayonida katalizator reaktorga issiqlik tashuvchi

hisoblanib, kreking jarayoni uchun u xomashyoni isitib beradi. Katalizatorni reaktorga kirish harorati qancha yuqori bo‘lsa, uni sirkulyatsiya soni kam bo‘ladi. Sirkulyatsiya soni ko‘p bo‘lsa, katalizatorning reaktorda aylanishi tezlashadi va o‘rtacha faolligi yuqori bo‘ladi, natijada kokslanish darajasi kam bo‘ladi.

Ayrim jarayonlarda katalizator reaktorning reaksiya olib borilayotgan joyida 30 daqiqagacha bo‘ladi. Jarayonni mavhum qaynab turuvchi qavatda olib borishga o‘tgandan keyin katalizatorning reaksiya olib borayotgan joyda bo‘lishishi 1,5 – 6 daqiqagacha kamaydi.

Katalitik kreking jarayonida tarkibida seolit bo‘lgan katalizatorlarning qo‘llanishi natijasida katalizator bilan xomashyoni uchrashish vaqti 2-6 sekundgacha kamaydi.

Katalitik kreking jarayonida katalizatorning sirkulyatsiya sonini 1,25 dan 10 kg oshishi natijasida, katalizatorning faolligi oshib benzin, gaz va koksni chiqishi oshdi, ammo katalizator yuzasida o‘tiradigan koksning miqdori kamaydi.

Aviabenzin olish uchun yengil xomashyoning katalitik krekingi. Ko‘pchilik katalitik kreking qurilmalaridan vakuum gazoyl va og‘ir xomashyodan yuqori oktan sonli avtobenzin yoki ularning komponentlarini olish uchun qayta ishlanadi. Neftni qayta ishlash zavodlarida aviabenzin olish uchun yengil xomashyo (fraksiya 200–350°C) ikki bosqichda kreking qilinadi (xomashyo tarkibida naften uglevodorodlar va yuqori parafinli neftlar bo‘lishi mumkin). 200–350°C yengil fraksiya kreking qilinganda, motobenzin (qaynash harorati 240°C tugallangan)olinadi. Kreking natijasida motobenzindan tashqari gaz va katalizatorning yuzasida koks qoldig‘i hosil bo‘ladi. Xomashyoning tarkibi yengillashsa ham koksning miqdori xomashyo miqdoriga hisoblanganda (1,5–2% massa) oshmaydi. Motobenzin ikkinchi bosqichda katalitik kreking qilinganda, xomashyoga katalizatorning ta’siri natijasida aviabenzinning komponentlari olinib, uning tarkibida to‘yinmagan uglevodorodlarning kamayishi va aromatik uglevodorodlarning konsentratsiyasi oshadi. Katalizator sifatida ASHNS-1 katalizatori ishlatilganda harorat birinchi bosqichda 465°C, hajmiy tezlik 0,67s^{-1}. Ikkinchi bosqichda harorat 468°C, hajmiy tezlik 0,46s^{-1} olib boriladi. Dastlabki xomashyoning qaynash harorati 350°C bo‘lsa, birinchi bosqichdan keyin 240°C pasayadi. Ikkinchi bosqich qayta kreking qilingandan so‘ng 465°C pasayadi. Ok-

tan soni ikkinchi bosqichdan so‘ng TES qo‘shilgandan keyin 62,3 dan 100 ga yetadi. Aviabenzinning tarkibidagi to‘yinmagan uglevodorodlar 11 dan 2,6% ga kamayadi. Aromatik uglevodorodlar 28,5 dan 40,3%ga oshadi. Naften va parafin uglevodorodlarning miqdori kamayadi.

Katalitik kreking jarayonida olinadigan xomashyoning sifati. Katalitik kreking jarayonida uglevodorod. gaz, asosan C_4, izobutan va butilenlar, suyuq mahsulotlar va katalizator yuzasiga o‘tirgan koks hosil bo‘ladi. Suyuq mahsulot rektifikatsiya qurilmalarida rektifikatsiya qilinib benzin, yengil va og‘ir gazoyl ajratib olinadi. Katalitik kreking jarayonida tarkibida seolit (10–20%) bo‘lgan katalizatorlarning qo‘llanilishi natijasida chiqayotgan benzinning miqdori oshib, shuningdek, gaz va gazoylning miqdori kamaydi. Benzinning tarkibida to‘yinmagan uglevodorodlarni oshishi, reaktorda haroratni oshishi bilan kuzatildi.

Katalitik kreking jarayonida reaktorda katalizatorni mavhum qaynab turuvchi qavatda ishlatilishi natijasida benzinning tarkibida (yuqori oltingugurtli neftlardan olingan fraksiya) to‘yinmagan uglevodorodlarning miqdori kamayishi, aromatik uglevodorodlarning miqdori oshishi, shuningdek, oktan soni ham oshdi.

Katalitik kreking katalizatidagi qoldiq og‘ir vakuum gazoyl tarkibida aromatik uglevodorodlar ko‘p bo‘ladi. Uni elektrod koksi olish uchun xomashyo sifatida ishlatilishi mumkin.

katalitik kreking jarayoni katalizatorlari va ularning regeneratsiyasi; Katalitik kreking jarayonida alyumosilikat katalizatorlaridan tashqari hozirgi vaqtda seolit bo‘lgan va redkozamel elementlari bilan modifikatsiya qilingan katalizatorlar, ASHNS, ASHNS-1, ASHNS-3,6,12, SEOKAR-2 ftor va stronsiy bilan modifikatsiya qilingan katalizatorlar ishlatiladi. Neft mahsulotlarini ishlab chiqarishni kengaytirish va motor yoqilg‘ilarini ko‘paytirish muammolarini hal qilish uchun katalitik jarayonlarni qaytadan tubdan o‘zgartirishni talab etadi. Bu jarayonlarning faolligini oshirish uchun birinchidan jarayonlarda ishlatiladigan katalizatorlarning faolligini va selektivligini oshirish hamda uzoq davrda yuqori faolligini ta’minlash kerak.

Katalizatorni ishlatish davrida uning yuqorida ko‘rsatilgan xossalari yomonlashadi. Chunki katalizatorning ishlash vaqtida uning yuzasiga koks o‘tirib qolib, uning faolligi susayadi. Katalizator yuzasidan koks yo‘qotilsa, uning faolligi ta’mirlanadi. Sanoatda koksni katalizator yu-

zasidan yo‘qotish uchun uni yuqori 400 – 450°C da oksidlash orqali yo‘qotiladi.

Ayrim katalizatorlarni regeneratsiya qilish, reaktorning o‘zida havo kislorodini berish orqali olib boriladi. U vaqtda katalizator reaktor bilan regenerator orasida sirkulyatsiya qilib turiladi.

Katalitik kreking katalizatorini harakatlanib turuvchi qavatda regeneratorda regeneratsiyasi kreking katalizatorlarini harakatlanib turuvchi qavatda regeneratorda regeneratsiya qilinadi. Regeneratsiya 700–720°C da olib borilib, regeneratsiya qilingan katalizatorning 500–550°C haroratgacha sovitilib, regeneratsiya tugatiladi. Jarayonda ishlatilib faolligini yo‘qotgan katalizator reaktordan, dozatorga va qizdirilgan havo yordamida separatorga ma’lum miqdorda ko‘tarib beriladi. Separatorda katalizator havodan ajratilib, regeneratorning bunkeridan truba orqali regeneratorga tushadi. Katalizatorning changlari 6 siklonda havodan ajrab, hajmda yig‘iladi. Havo esa atmosferaga chiqarib yuboriladi. regenerator bo‘limlariga havo haydagich orqali katalizatorni koksni yoqish uchun issiq havo beriladi. Regeneratsiya vaqtida hosil bo‘lgan gazlar reaksiyaga kirishmagan kislorod va azot regeneratordan atmosferaga chiqarib yuboriladi.

Regeneratorning bo‘limlariga katalizatorning regeneratsiya vaqtida qizib ketmasligi uchun regeneratorning bo‘limlariga sovitish uchun quvurlar o‘tkazib qo‘yilgan. Shu quvurlar orqali nasosdan sovuq suv berib sovitilib turiladi.

Regeneratsiya qilingan katalizator dozator isitilib, havo orqali qizdirilib, separatorga yuboriladi. Separatordan yana reaktorga yuboriladi.

12.3. Katalitik riforming jarayonlari

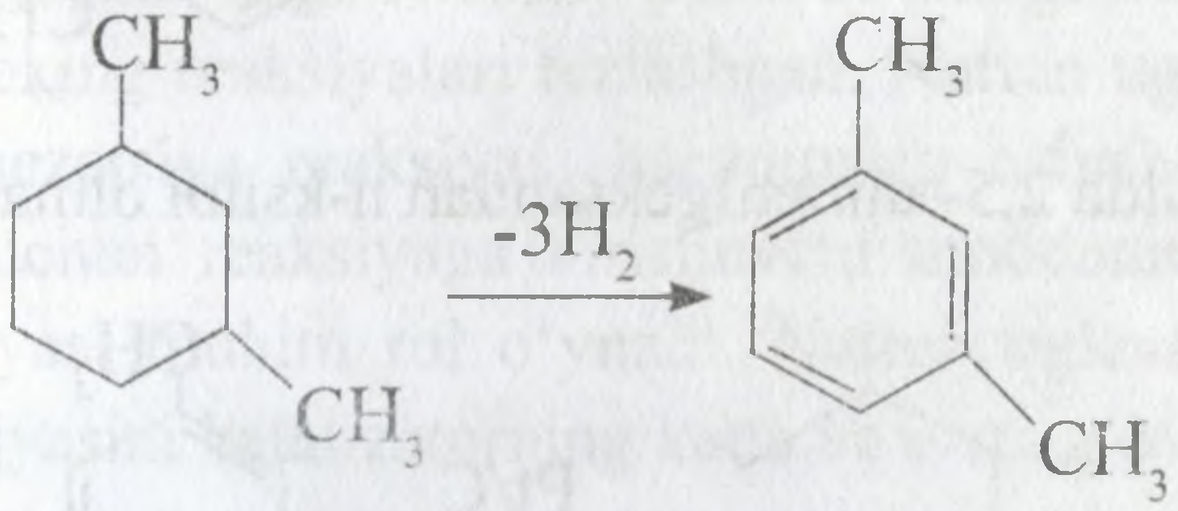
Katalitik riforming jarayoni neftni qayta ishlash zavodlarining asosiy jarayonlaridan biri bo‘lib, neft tarkibidan olinadigan benzin fraksiyasining oktan soni kam bo‘lganligi uchun, uni ichki yonuv dvigatellarida ishlatilib bo‘lmasligi natijasida tarkibidagi naften uglevodorodlarni aromatik uglevodorodlarga o‘tkazish uchun riforming qilinadi. Neftni haydab benzin fraksiyasi olinganda uning oktan soni 45–50 gacha bo‘ladi. Hozirgi ichki yonuv dvigatellarida 76–93 oktan sonli benzin ishlatiladi. Benzinni katalitik riforming qilinganda uning oktan soni 80–90 ga yetadi.

Katalitik riforming uchun xomashyo sifatida to‘g‘ri haydab olingan benzindan tashqari, ikkilamchi benzinlar termik va gidrokreking hamda kokslash jarayonidan chiqqan benzinlar ishlatiladi.

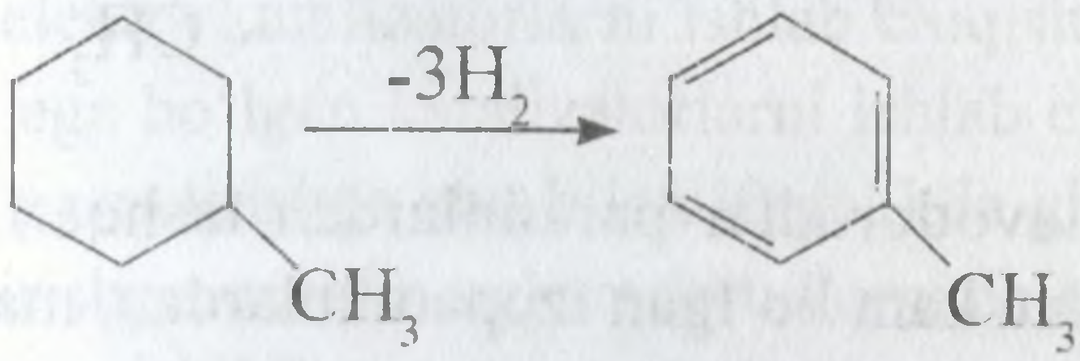
Ikkinchi tomondan katalitik kreking jarayonida ajralib chiqqan, tarkibida 84% vodorod bo‘lgan gaz gidrogenezatsiya jarayonlari uchun arzon xomashyo hisoblanadi.

12.4. Katalitik riforming jarayonida uglevodorodlarning kimyoviy o‘zgarishi

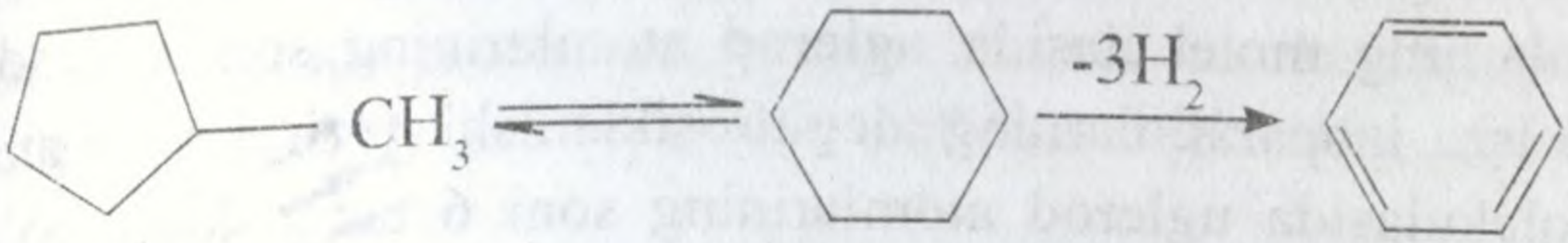
Katalitik riforming jarayonida olti halqali naften uglevodorodlarni degidrogenlab (vodorodsizlantirilib) parafin uglevodorodlar degidrosiklilanadi. Katalitik riforming jarayonida olti halqali naften uglevodorodlar vodorodsizlantirilib aromatik uglevodorodlar hosil bo‘ladi. Masalan, dimetilsiklogeksan degidridlanib ksilol olinadi:



Metil siklogeksandan toluol olinadi:



Benzin tarkibida besh halqali alkil guruhi bo‘lgan naften uglevodorodlar platina, platina – reniy katalizatorlari ishtirokida olti halqali naften uglevodorodlariga izomerlanib, keyinchalik u degidrogenezatsiyalanib aromatik uglevodorodga o‘tadi. Masalan:



Riforming jarayonida ko‘p miqdorda vodorod, uglevodorodlarning parchalanishi natijasida $C_1 - C_4$ gazlari ham hosil bo‘ladi. Umuman olganda jarayondan olinayotgan mahsulot suyuq qismi - katalizat va gaz qismidan iborat. Gaz qismini 80 – 90% ni. vodorodni tashkil etadi. Bu gaz qisman jarayonni o‘zi uchun ishlatiladi. Asosiy qismi gidrotozalash va gidrokreking qurilmalariga yuboriladi .

Katalizatorning faolligini kamayishi sabablari. Katalizatorni uzoq ishlatish vaqtida uning tarkibidagi alyuminiy oksidining yuzasi va katalitik faolligi qisqaradi. Katalizatorni uzoq ishlatish vaqtida faol komponent – platinaning mayda kristallari birlashib, katta kristallar hosil qilishi natijasida platinaning solishtirma faolligi, gidro- va degidrogenezatsiyalash funksiyasi pasayadi. Katalizatorning degidiridlash faolligi tezda sodir bo‘lib, uning degidridlash reaksiya tezligi tezda pasayib, kislota markazlarida ketadigan reaksiyalar kuchayadi. Oqibatda katalizator yuzasida koksning hosil bo‘lishi ko‘payadi, natijada benzinning chiqishi kamayib, gaz hosil bo‘lishi oshadi. Jarayon yuqori haroratda olib borilsa, platina kristallarida kattalashuvi koksni hosil qiladi.

Platinaning kristallarini kattalashuvining oldini olish uchun, unga reniy qo‘shiladi. Chunki reniy platina bilan qotishma hosil qilib, qotishma toza platinaga qaraganda mo‘tadil ishlaydi.

Yuqori faolligidagi katalizatorlarni ishlatish bir qancha afzalliklarga ega. Masalan, yuqori bosimda riforming jarayonida katalizatorlarning regeneratsiya oralig‘i vaqti uzayadi. Undan tashqari jarayon yuqori harorat va bosimda olib borilib, benzinning oktan sonini oshirish mumkin. Bosimni 1,5MPa gacha pasaytirib, katalizatorning regeneratsiya oralig‘ini 6–9 oygacha cho‘zish mumkin.

Alumoplatina katalizatorlarining regeneratsiyasi. Sanoatda koksni katalizator yuzasiga o‘tirishi natijasida faolligini yo‘qotgan katalizatorlarni koksni oksidlash orqali regeneratsiya qilinadi. Koksni oksidlash orqali regeneratsiya qilish usulini bir qancha yo‘llari bor. Ayrim katalizator reaktorning o‘zida, xomashyoning o‘rniga tarkibida kislorod bo‘lgan gazlar berish orqali amalga oshiriladi. Hamma riforming qurilmalarida katalizator reaktor turg‘un joylashtirilgan bo‘lib, oksidlash orqali regeneratsiya qilinadi.

Riforming katalizatorlari 11–12 oy ishlashi natijasida katalizatorda koksning miqdori 3–5% massa yetadi.

Riforming katalizatorlarining regeneratsiyasi quyidagi bosqichlardan iborat: tizimni regeneratsiyaga tayyorlash, koksni oksidlash, katalizatorni xlorlash, vodorod bilan qayta ishlash va sulfidlash.

Qurilmani regeneratsiyaga tayyorlash uchun tizim suyuq va gaz holatdagi uglevodorodlardan tozalash kerak. Buning uchun katalizatorni yuzasida adsorbsiya qilingan uglevodorodlarni riforming haroratida tarkibida vodorod bo'lgan gaz bilan 2–3 soat davomida tizim yuvildi. Suyuq uglevodorodlar tizimdan chiqarib yuboriladi. Gazlar vakuum nasos orqali tizimdan ko'rib olinadi. Katalizator tarkibida vodorod bo'lgan gaz bilan yuvilganda koks va oltingugurtli birikmalar katalizator yuzasidan chiqib ketadi.

Koksning oksidlanishini 300 – 500°C inert gazga havo qo'shib berilib olib boriladi. Regeneratsiyani boshida inert gazni tarkibida kislorodning miqdori 0,5% hajmdan, CO_2 va CO miqdori 1 va 0,5 (hajmdan), suv bug'ining miqdori 0,2 gm^3 oshmasligi kerak. Chunki ular miqdorini oshishi katalizatorning faolligini kamayishiga olib kelishi mumkin. Katalizatorni regeneratsiya qilish jarayoni quyidagicha boradi: koksni oksidlash orqali regeneratsiya qilish 0,5MPa bosimda 6 kun davom etadi. Inert gaz tarkibidagi kislorodning miqdori koksni to'la yonib ketishi uchun 1,5–2% (hajmda) ushlab turiladi. Inert gazning sirkulyatsiyasi 40–50 m^3 g. Oksidlovchi gaz birinchi reaktorga berilib, yonishi mahsulotlari uchinchi reaktordan chiqarib yuboriladi. Regeneratsiyaning davom etishi I, II, va III reaktorlarda katalizatorning miqdori 1:2:6 nisbatda bo'lganligi uchun regeneratsiya uchala reaktorda 3,48 va 84 soat davom etadi.

Katalizatordan suvni desorbsiya qilish uchun harorat 510°C gacha ko'tarilib, inert gaz tarkibida kislorodning tarkibi 5% (hajmda) ushlab turiladi. Shu vaqtda II va III reaktorda ozgina haroratning ko'tarilishi kuzatiladi.

Katalizatordan koksni yoqib bo'lgandan so'ng, uning kislotali xususiyatini ta'minalash va platinaning dispersligini oshirish uchun u galogenlanadi. Galogenlash uchun dixloretan, xlorid kislota yoki 0,4% CCl_4 ishlatiladi.

Galogenlash regeneratsiya tugatilishi va katalizatorni yuqori haroratda qizdirish tugatilgandan so'ng qilinadi. Galogenlash 480°C haro-

ratda, 0,5MPa bosimda tarkibida 2% (hajm) kislorod bo‘lgan inert gaz bilan qilinadi.

Katalitik riforming jarayonida uglevodorodlarning o‘zgarishiga asrimizning boshlanishida asos yaratilgan edi. 1911-yili N.D. Zelinskiy platina va palladiy katalizatorining ishtirokida siklogeksandan benzol olish mumkunligini isbotlab berdi. Shu yili Ipatev bu reaksiyani metall oksidi katalizatorligida amalga oshirdi. 1936-yili bir vaqtda uchta laboratoriyada, bir-biriga bog‘liq bo‘lmagan holda, alkanlardan arenlar olish mumkinligini isbotlab berishdi: Moldavskiy va Kamusher xrom oksidida 450 – 470°Cda, Karjev mis -xromda 500 – 550°Cda, Kazanskiy va Plate faollangan ko‘mirga platinani o‘tkazib 304 – 310°Cda.

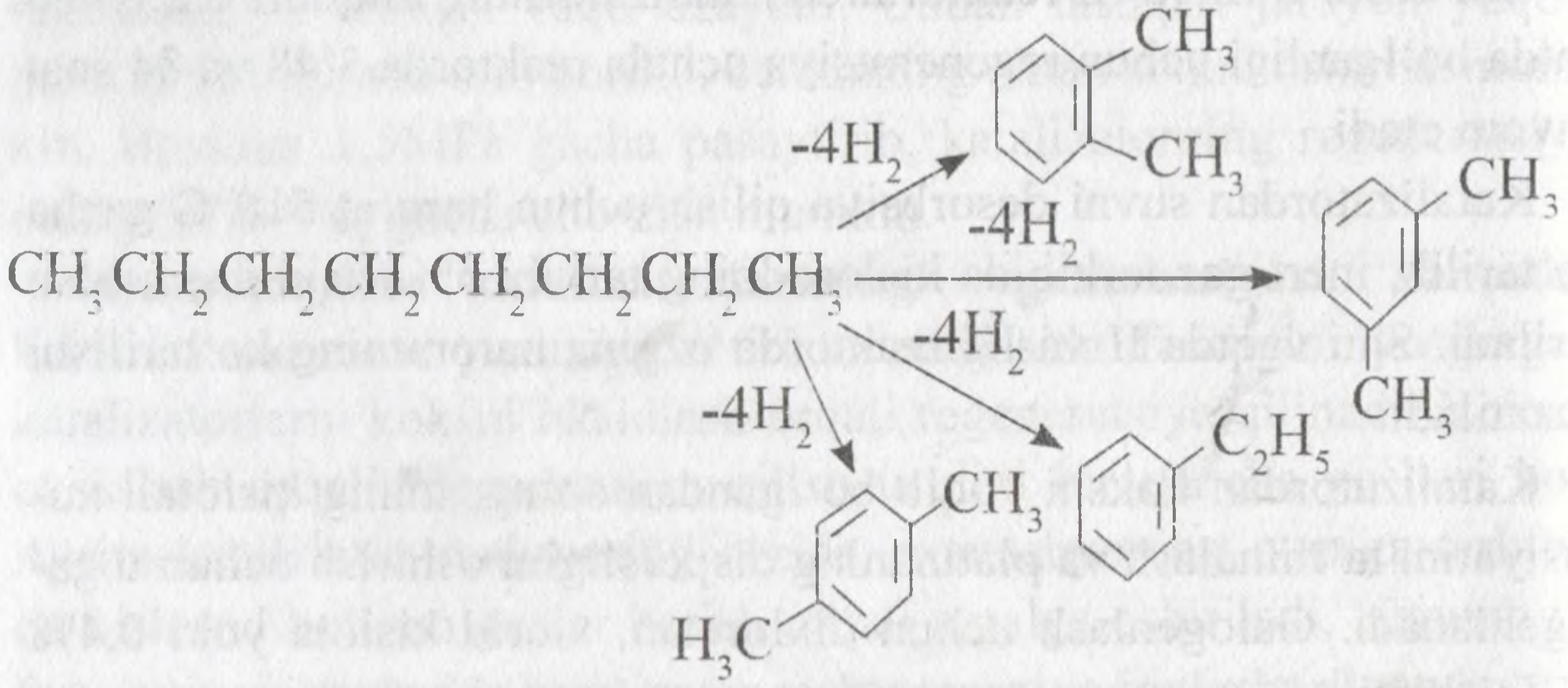
12.5. Jarayonning kimyoviy asoslari

Alkanlar. Alkanlar izomerlanadi, arenlarga o‘tadi, gidrokreking bo‘ladi, ya’ni parchalanadi.

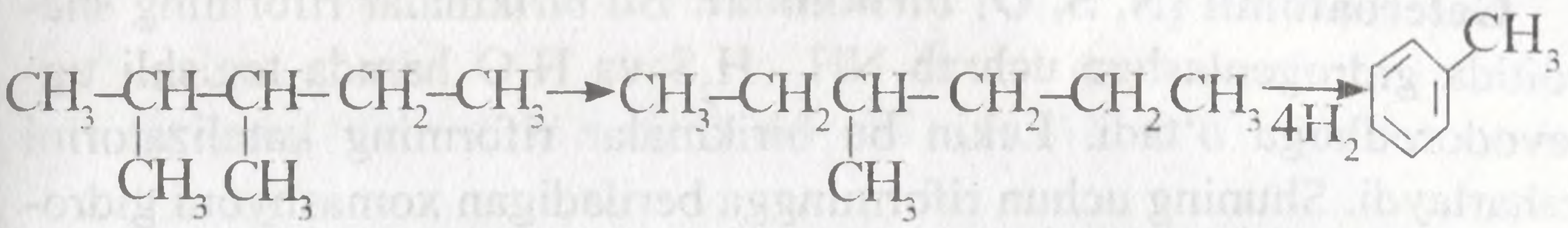
Izomerlanish natijasida tarmoqli zanjirlar hosil bo‘ladi. Bu tarmoqli uglevodorodlarning oktan soni to‘g‘ri zanjirliklarnikiga nisbatan yuqori.

Aromatik uglevodorodlarga o‘tish natijasida oktan soni ko‘payadi. Bu reaksiya manfiy, ya’ni issiqlik yutiladi. Bu reaksiyaga bosim salbiy ta’sir ko‘rsatadi, lekin katalizatorlarning sirtiga koks o‘tirib qolmasligi uchun jarayonni 2 - 4 MPa bosimda olib boriladi.

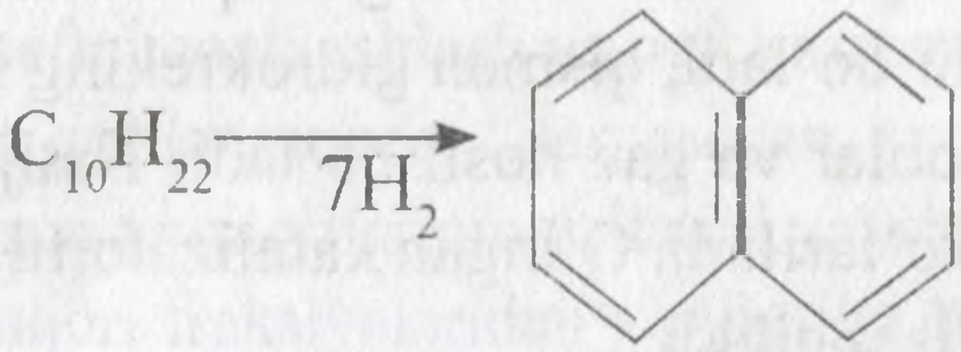
Alkandan har xil arenlar hosil bo‘lishi mumkin:



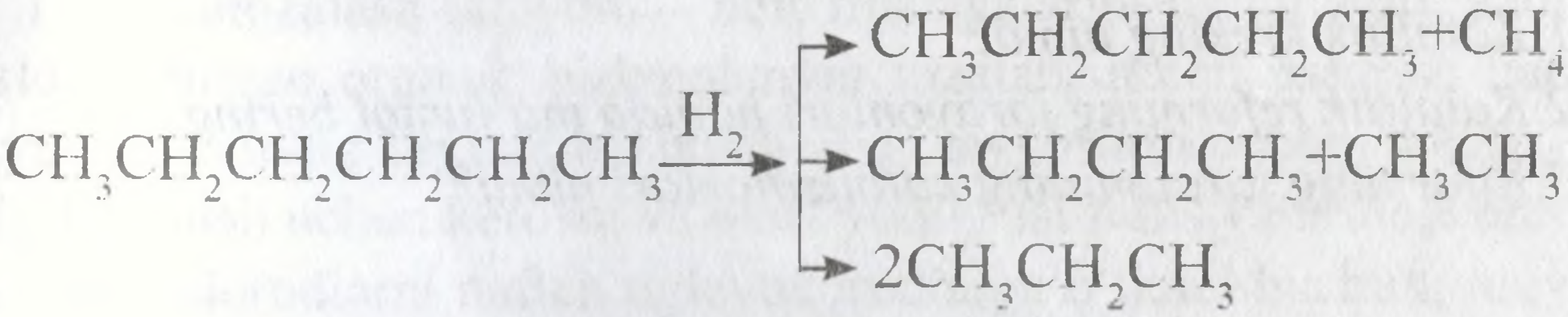
Agarda alkanning zanjirini asosiy qismida 6 tadan kam uglerod bo‘lsa, u vaqtda alkan oldin izomerlanadi, so‘ngra arenga o‘tadi:



Alkanni molekulasida 10 va undan ortiq uglerod bo‘lsa, naftalin va uning gomologlari hosil bo‘ladi:



Alkanlar gidrokreking bo‘lganda, ya’ni parchalanganda, katalizatorni kislotali markazlarida birinchi navbatda alkenlar hosil bo‘ladi va ikkinchi bosqichda katalizatorning oksidlanish - qaytarilish markazlarida gidrirlash bo‘lib alkanlarga aylanadi:



Sikloalkanlar. Sikloalkanlar riforming jarayonida, asosan, arenlarga o‘tiladi, Shu bilan bir vaqtda izomerlanishi, halqa ochilib gidrirlash bo‘lishi va gidrokreking (parchalanishi) mumkin. Reaksiyaning qaysi biri ko‘proq sodir bo‘lishi reaksiya vaqtidagi termodinamik va kinetik omillar va katalizatorlarga bog‘liq. Katalizatorning kislotalik xususiyati yuqori bo‘lsa, izomerlanish reaksiyasi kuchayadi.

Agarda alkanning halqasida uglerodning soni 6 tadan kam yoki ko‘p bo‘lsa, birinchi bosqichda izomerlanib oltita uglerod bo‘lgan halqaligi izomerlanadi, so‘ngra aromatik uglevodorodga o‘tadi. Molekulada uglerodning soni 10 tadan ko‘p bo‘lsa, u vaqtda naftalinga o‘tadi.

Arenlar. Arenlarning halqasi riforming sharoitida o‘zgarmaydi. Yonboshida zanjirlari bo‘lsa, bu zanjirlar izomerlanishi, joyining o‘zgartirishi va alkil radikali uzilishi mumkin. Masalan: toluoldan metil radikali uzilib, benzol yoki metil guruhi joyini o‘zgartirib benzol va ksilol hosil bo‘lishi mumkin.

Geteroatomli (N, S, O) birikmalar. Bu birikmalar riforming sharoitida gidrogenlashga uchrab NH_3, H_2S va H_2O hamda tegishli uglevodorodlarga o‘tadi. Lekin bu birikmalar riforming katalizatorini zaharlaydi. Shuning uchun riformingga beriladigan xomashyoni gidrotozalash berib, bu birikmalardan tozalash lozim.

Yuqorida keltirilganlardan xulosa etilgandan, ma’lumki, riforming jarayonida aromatik uglevodorodlarning miqdori ko‘payadi, izomerlanish reaksiyalari sodir bo‘ladi, qisman gidrokreking reaksiyasi natijasida yengil uglevodorodlar va gaz hosil bo‘ladi. Natijada benzin fraksiyasining oktan soni ko‘tariladi. Olingan katalizatorni avtomobil benzini komponenti sifatida ishlatiladi.

Maqsad aromatik uglevodorodlar olish bo‘lsa, u vaqtda jarayon rejimini aromatik uglevodorodlarni ko‘proq olishga qaratiladi.

Nazorat savollari

1.Katalitik kreking nima?
2.Katalitik reforming jarayonlari haqida ma'lumot bering.
3.Riforming jarajonining katalizatorlari nima?

XIII. NEFTNI QAYTA ISHLASHDA GIDROGENLASH JARAYONLARI

Hozirgi vaqtda neftni qayta ishlash va neft kimyosi sanoatida gidrogenlash jarayonlar keng qo‘llanmoqda. Ular, asosan, yuqori oktanli benzinlar olishda, dizel va qozon yoqilg‘ilarining sifatini yaxshilashda, gidrokreking usuli bilan neftni yuqori fraksiyalaridan yoqilg‘ilar hamda surkov moylarini olishda ishlatiladi.

Neft kimyosi sanoatida gidrogenlash usuli bilan siklogeksan va uning hosilalarini, aminlar, spirtlar va boshqa qator monomerlari olinadi. Shu bilan bir qatorda dealkillash jarayonida ham qo‘llaniladi.

Gidrogenlash jarayoni asosini quyidagilar tashkil qiladi:

1. Gidrotozalash jarayoni – neft fraksiyalarini oltingugurt, azot va kislorod tutgan organik birkmalardan tozalab,sifatini oshirish hamda qayta ishlashning keyingi boshqichlariga tayyorlash uchun; reaktiv yoqilg‘ilar olish uchun kerosin va dizel yoqilg‘isi fraksiyalaridagi aromatik uglevodorodlarni naften uglevodorodlarga o‘tkazishuchun; moy va parafinlarni,shuningdek, neftning og‘ir qoldiqlari va mazutni oltingugurt birikmalaridan tozalashdir.

2. Gidrirlash – neft fraksiyalari tarkibidagi to‘yinmagan uglevodorodlar (arenlar va arenlar)ni vodorod bilan to‘yintirish.

3. Gidrokreking – yuqori haroratda qaynovchi neft fraksiyalaridan yengil fraksiyalar (benzin, reaktiv va dizel yoqilg‘i)ni olish.

13.1. Gidrogenlash reaksiyalarining termodinamikasi

Gidrogenlash reaksiyasi ketayotganda issiqlik chiqadi. Barcha gidrogenlash reaksiyalari qaytar jarayon bo‘lib, bundan ko‘rinib turibdiki, harorat ko‘tarilsa, reaksiya teskari tomonga ketadi va degidrogenlash jarayoni sodir bo‘ladi.

Gidrogenlashni mumkin qadar past haroratda olib borish lozim bo‘ladi. Shu sababli jarayonni 100 – 400°C da (bu katalizatorning faolliliga va xomashyoning turiga bog‘liq) va 0,15dan 30 – 40MPa gacha bosimda olib boriladi.

Katalizatorlar sifatida Mendeleyev sistemasining ko‘p elementlari, ayniqsa Cu, Ag, Fe, Co, Ni, Pt, Pd metallari, MgO, Fe_2O_3, MoO_3, WO_3 oksidlari, sulfidlardan MoS_3, WS_3 va boshqa ko‘p funksiyali katalizatorlar ishlatiladi.

13.2. Gidrotozalash jarayonlari

Keyingi paytda qazib olinayotgan neftlarning ko‘pchiligida oltingugurtning miqdori 0,5% (mass) dan ko‘p. Ulardan olinadigan neft mahsulotlarida ham oltingugurtning miqdori me’yoridan ko‘p. Bu yoqilg‘ilarni motorlarda ishlatilganda ularni korroziyaga uchratadi, motorlarni tez-tez kapital remont qilish lozim bo‘ladi. Yonganda hosil bo‘lgan gazlarda SO_2 gazi bo‘lib, bu atrof - muhitni zaharlaydi. Oltingugurti ko‘p bo‘lgan neft mahsulotlari zavoddagi agregatlar, trubalarni korroziyaga uchratib, ishdan chiqaradi.

Yana bir tomoni neft mahsulotlaridagi oltingugurt, azot va kislorod birikmalari rifoming jarayonida ishlatiladigan katalizatorlarni zaharlab, uni ishdan chiqaradi.

Shu sababli neft mahsulotlarini geteroatomli birikmalardan gidrotozalash usuli bilan tozalanadi. Shuningdek, gidrotozalash jarayoni vaqtida ba’zi bir to‘yinmagan birikmalar, smolasimon moddalar vodorod bilan to‘yinadi.

Oltingugurtli birikmalarini gidrogenlash. Gidrotozalash jarayonida oltingugurtli birikmalar C–C bog‘idan uzilib, vodorod bilan to‘yinadi. Natijasida H_2S va uglevodorod hosil bo‘ladi:

$$R–SH+H_2 \rightarrow RH+H_2S$$

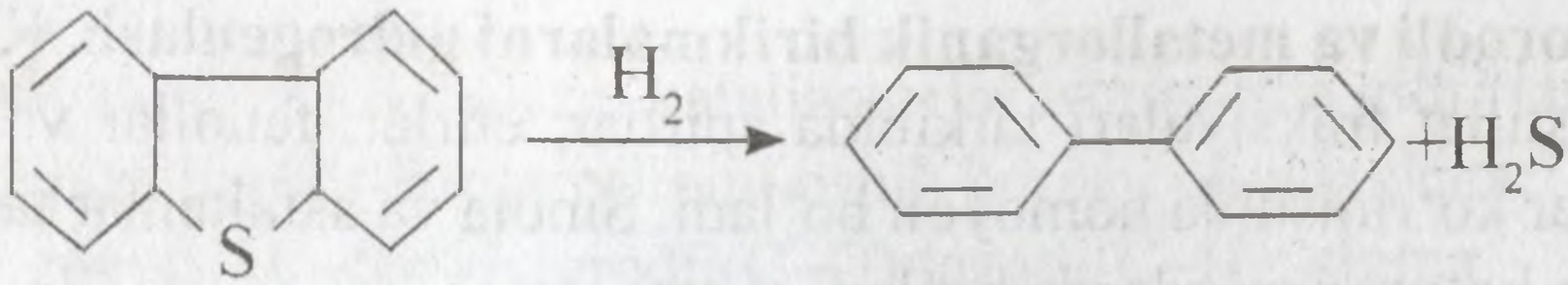
Sulfidlarda merkaptanlar hosil qilish bosqichi bilan boradi:

$$R–S–R' \xrightarrow[R–H]{H_2} R'–SH \xrightarrow{H_2} R'H+H_2S$$

Disulfidlarda ham gidrirlanish merkaptanlar hosil qilish bosqichi bilan vodorod sulfidgacha parchalanadi:

$$R{-}S{-}S{-}R' \xrightarrow{H_2} R{-}SH + R'{-}SH \xrightarrow{H_2} R{-}SH + R'{-}H + 2H_2S$$

Siklik sulfidlarda avval halqa buziladi va vodorod sulfid hamda uglevorod hosil bo‘ladi:



Gidrotozalash sharoitida 380°C va 3 – 4 MPa bosimda benzol halqasi o‘zgarmaydi. Halqani gidrirlash uchun yuqori bosim kerak bo‘ladi.

Oltingugurtli birikmalarning ichida eng chidamlisi tiofen halqasidir.

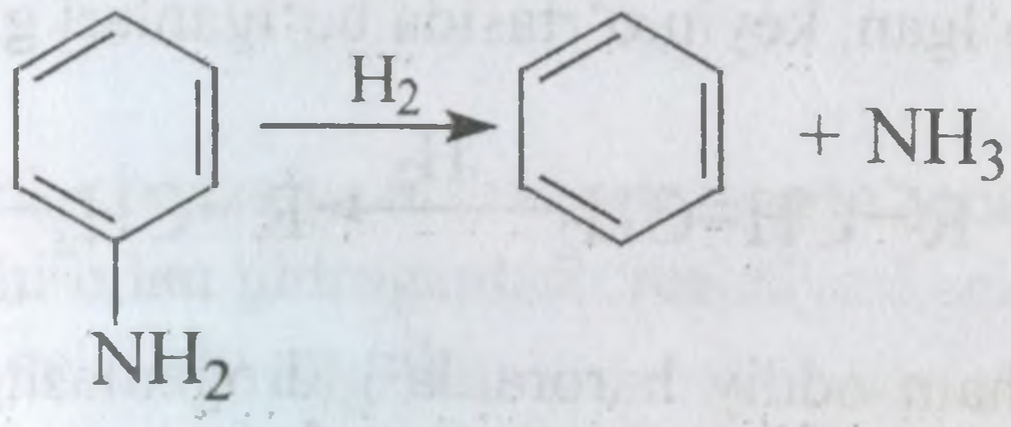
Oltingugurtli birikmalarning gidrirlash reaksiyasi issiqlik chiqarish bilan sodir bo‘ladi.

Azotli birikmalarni gidrogenlash. Azot neft mahsulotlari tarkibida asosan, geterosiklik – pirrol va piridinning hosilallri ko‘rinishida bo‘ladi. Azotli birikmalarni gidrirlash oltingugurtlilarga nisbatan qiyinroq boradi, chunki C–H bog‘larini gidrogenlash C–C bog‘lariga nisbatan qiyinroq.

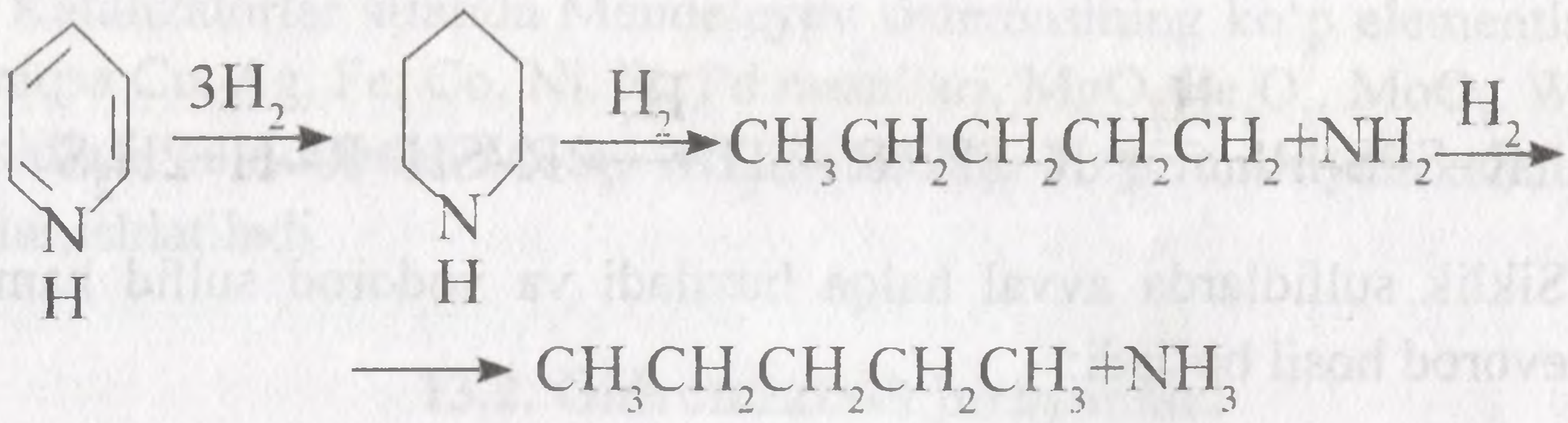
Azotli birikmalarning ichida eng oson gidrirlanadigani aminlardir:

$$C_6H_5CH_2NH_2 \xrightarrow{H_2} C_6H_5CH_3 + NH_3$$

Aromatik halqa tutganlari, masalan, anilinni gidrirlash nisbatan qiyinroqdir:

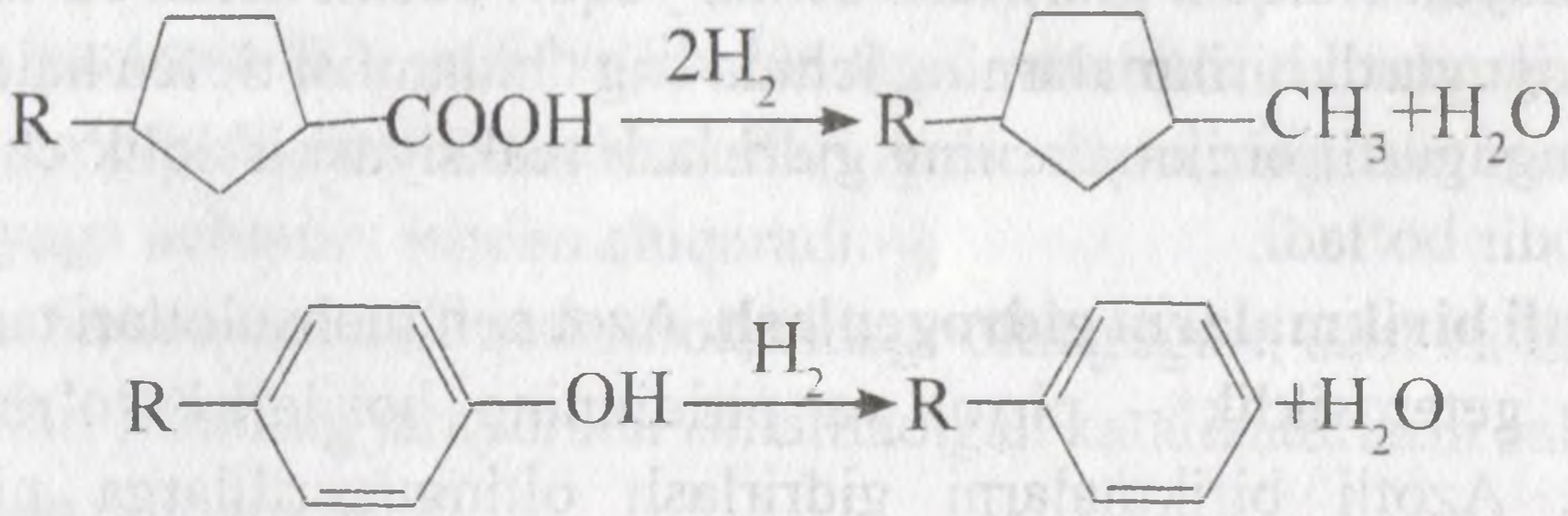


Azotli birikmalarning ichida gidrirlash reaksiyasiga eng chidamliligi siklik tuzilishga ega bo‘lganlari hisoblanib, masalan, piridinnigidrirlash quyidagicha boradi:



Kislorodli va metallorganik birikmalarni gidrogenlash. Kislorod o‘rta distillat fraksiyalari tarkibida spirtlar, efirlar, fenollar va naften kislotalar ko‘rinishida nomoyon bo‘ladi. Smola va asfaltenlar tarkibida nisbatan ko‘proq miqdorda bo‘ladi.

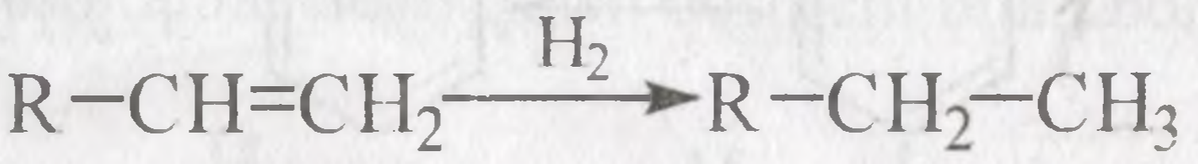
Kislorod tutgan birikmalarni gidrogenlaganda tegishli uglevodorodlar va suv hosil bo‘ladi:



Neft fraksiyalaridagi metallorganik birikmalar faol katalizatorlar ishtirokida erkin metall holatigacha parchalanadi. Gidrotozalash jarayonida 75 – 95 % metallorganik birikmalarlardan tozalanadi.

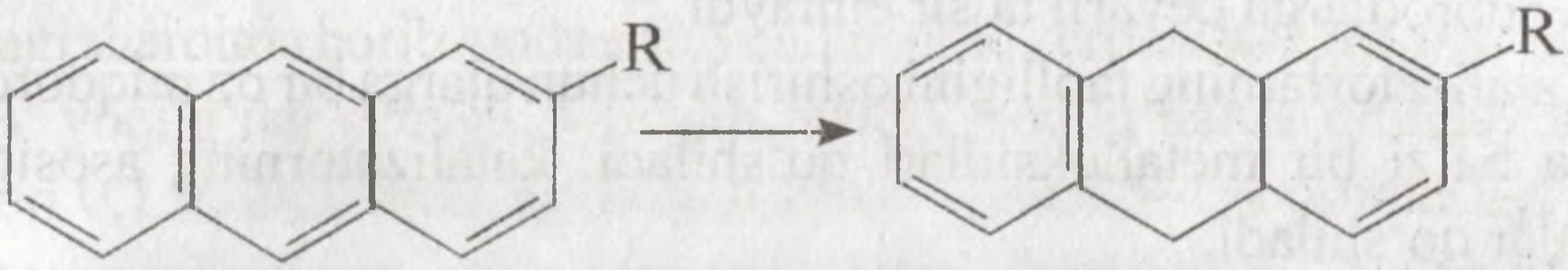
To‘yinmagan uglevodorodlarni gidrogenlash. Bu jarayon neft kimyosi va neftni qayta ishlash sanoatida keng qo‘llaniladi.To‘yinmagan uglevodorodlar oddiy haroratda ham gidrogenlanadi.

Birinchi navbatda alkadienlar(300–350 °C, 0,5–2 MPa vodorodli bosimda), keyin alkenlar(350–400 °C, 2–3 MPa vodorodli bosimda) to‘yingan uglevorodgacha gidrirlanadi. Bunda oldin molekula chetidagi qo‘shbog‘i bo‘lgan, keyin o‘rtasida bo‘lganlari gidrirlanadi:



Atsetilenlar ham oddiy haroratda gidrogenlashga uchraydi. Harorat 150°C gacha ko‘tarilsa, gidrogenlash yaxshi ketadi. Bu holatda ham bog‘larning molekula chetidagisi birinchi galda to‘yinadi, keyin o‘rtadagisi to‘yinadi.

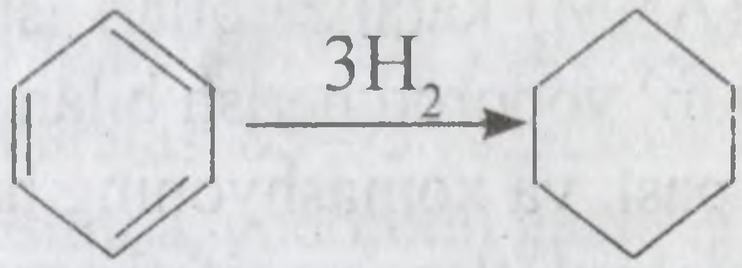
Polisiklik arenlarda gidrirlash 350 – 400 °C va2 – 3 MPa bosimda olib boriladi:



Geteroatomli birikmalarni katalizatorlar ishtirokida gidrirlash reaksiyasida bog‘larning barqarorligini oshib borishi quyidagicha:

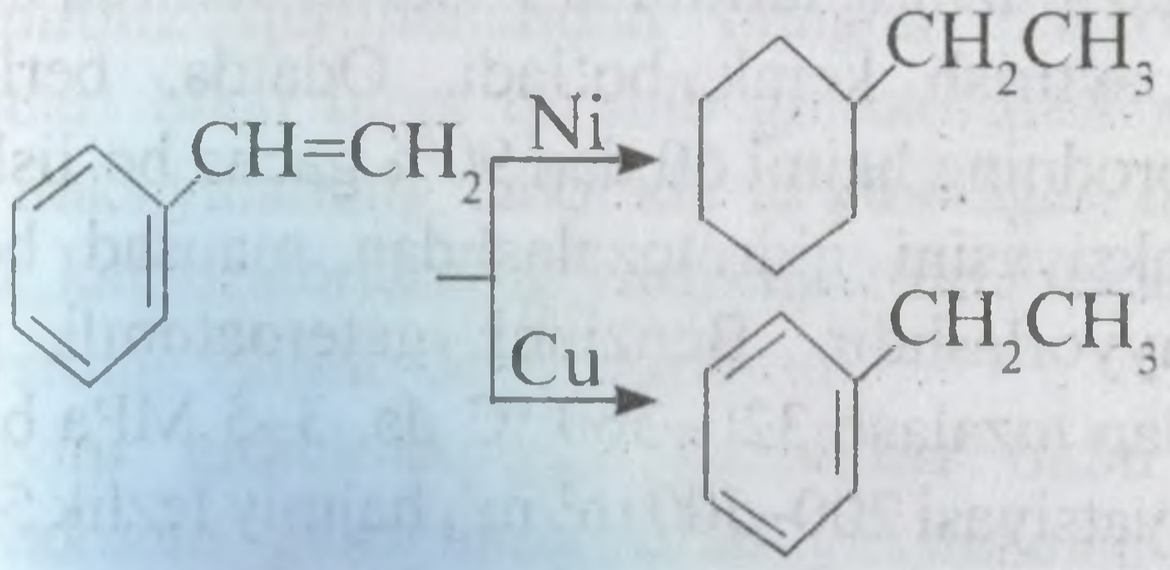
oltingugurtli(C–S)<kislorodli(C–O)<azotli(C–H)<sigma bog‘lar (C–C)

Arenlarni gidrogenlash. Umuman benzol halqasi boshqa to‘yinmagan uglevodorodlarga nisbatan qiyinroq gidrogenlanadi(300^{0}C, 200–300 atm bosim va Pt katalizatori ishtirokida):



Benzolning gomoglari nisbatan osonroq gidrogenlanadi.

Benzolning yon boshida to‘yinmagan zanjiri bo‘lsa, nikel katalizator bilan zanjir va halqa to‘yinadi, mis katalizatori ishtirokida esa faqat zanjirdagi qo‘shbog‘ to‘yinadi:



Ko‘p halqali arenlar benzolga nisbatan tezroq to‘yinadi. Halqalarning soni kamayib borishi bilan gidrogenlash reaksiyasi sekinlashib boradi. To‘yingan halqalar ochilishi mumkin.

Gidrotozalash jarayoni katalizatorlari. Katalizatorlarning asosi sifatida alyuminiy oksidi olinadi. Unga kobalt va molibden oksidlari yoki nikel va molibden oksidlari, ba’zan Co, Ni, W va Mo oksidlari va sulfidlari shimdiriladi. Oksidlarning umumiy miqdori 12–30% gacha.

Katalizatorlar gidrotozalash sharoitida faqat geteroatomli birikmalarni (qisman smolasimon moddalarni ham) parchalab, boshqa uglevodorodlarga deyarli ta'sir etmaydi.

Katalizatorlarning faolligini oshirish uchun ularga bir oz miqdorda-1% gacha ba'zi bir metalloksidlari qo'shiladi, katalizatorning asosiga esa seolitlar qo'shiladi.

Katalizatorlar reaktorlarga solingandan keyin ularga oltingugurt birikmalari beriladi. Natijada katalizatorlarning oksidlari sulfid shakliga o'tadi. Bu xildagi katalizatorlar unumli ishlaydi.

13.3. Gidrotozalash jarayonining sanoatda qo'llanilishi

Sanoatda neft faraksiyalarini gidrotozalash jarayoni 330 – 420 °C va 2,5 – 4 MPa bosimda, alyumokobaltmolibden (AKM) yoki alyumonikelmolibden (ANM) katalizarotlari ishtirokida 1 soatda 1 m^3 xomashyoga 360 – 600 m^3 vodorod berish bilan olib boriladi.

Harorat 330 °C dan past, va xomashyoning hajmiy tezligi 4–5 s^{-1} dan yuqori bo'lsa, olingan mahsulotlarning sifati past bo'ladi. Harorat 420 °C dan ko'tarilsa, kreking reaksiyasi hosila bo'lib, katalizatorning yuzasiga koks o'tirishi ko'payadi.

Sifati past xomashyo tozalanyotganda berilayotgan gazning xomashyoning nisbatini 700 nm^3/m^3 gacha ko'tarish lozim bo'ladi. Agar berilayotgan gazimizning tarkibida vodorod kamroq bo'lsa xom gazning nisbatini ko'paytirish kerak bo'ladi. Odatda, berilayotgan gazning tarkibida vodorodning hajmi 60 dan 90% gacha bo'lishi kerak.

Benzin fraksiyasini gidrotozalashdan maqsad benzinni riforming jarayoniga tayyorlashdir. Benzinni geteroatomli va metallorganik birikmalarlardan tozalash 320–360 °C da, 3–5 MPa bosimda, vodorodli gazning sirkulyatsiyasi 200–500 m^3/m^3, hajmiy tezlik 5–10 s^1 bo'lgandagi sharoitda olib boriladi.

Piroliz jarayonida olinadigan benzinlarning tarkibida, asosan, aromatik birikmalar va to'yinmagan uglevodorodlar bor. Agar bu xildagi benzinning yoqilg'i sifatida ishlatiladigan bo'lsa uni sulfidlangan platina katalizatori ishtirokida oltingugurtli va azotli birikmalardan tozalanib, ko'pqo'shbog'li birikmalar birqo'shbog'li birikmalargacha to'yinadi. Keyin esa birlamchi olingan benzinlar bilan birga qo'shilib, yoqilg'i sifatida ishlatiladi. Agar undan aromatik uglevodorodlar olish uchun foydalanadigan

bo‘lsa, benzinni yana bir bor tozalab to‘yinmagan birikmalar to‘yintiriladi, keyin esa benzindan aromatik uglevodorodlar ajratib olinadi.

Kerosin fraksiyasining gidrotozalash jarayoni ham benzinni gidrotozalashdagi sharoitda borib, unda erituvchilar, tiniq kerosin va kam oltingugurtli reaktiv yoqilg‘ilar olinadi. Olingan reaktiv yoqilg‘ilarda oltingugurtning miqdori 0,1 % dan, tiniqlashtirilgan kerosin esa 0,5–1% oshmasligi zarur. Reaktiv yoqilg‘ilarni olish uchun kerosin fraksiyasini, xomashyoning sifatiga qarab, ikki usulda gidrotozalash qilinadi. Birinchisida, yengil usulda – oltingugurtli va azotli birikmalardan tozalanadi. Bunda, asosan, merkaptanlardan tozalashga e’tibor beriladi. Agar kerosin fraksiyasida aromatik birikmalarning miqdori 12–14% mass.dan ko‘p bo‘lsa, u vaqtda, gidrotozalashni ikkinchi usulda – qattiqroq rejimda: yuqori bosim /5-MPa/ da olib boriladi. Bunda qisman aromatik birikmalar naftenlarga aylanadi, shu bilan bir vaqtda oltingugurtli, azotli va kislorodli birikmalar ham kamayadi, kerosinning sifati yaxshilanadi.

Dizel yoqilg‘isiga bo‘lgan talabning yuqoriligi sababli, bu fraksiyaning oltingugurtdan tozalash darajasi 85–95 %gacha olib boriladi. Jarayon 350–400 °C da, 3 – 4 MPa bosimda, vodorodli gazning sirkulyatsiyasi 300–600 m^3/m^3, hajmiy tezlik 2–5 s^{-1} bo‘lgan sharoitda olib boriladi.

Kerosin va dizel yoqilg‘isini tozalayotganda ularning tarkibidagi oltingugurt 0,05 va 0,2 % dan kamaytirilsa, u yoqilg‘ilarni oksidlanishga qarshi turg‘unligini pasaytirib yuboradi. Demak, gidrotozalashni ham ma’lum me’yorgacha olib borish kerak.

Kreking va piroliz qurilmalaridan olingan fraksiyalarni albatta vakuum disstillyatlari bilan birga qo‘shib gidrotozalashga beriladi, aks holda ikkilamchi fraksiyalarning tarkibida to‘yinmagan birikmalar ko‘p bo‘lganligi sababli, katalizatorlarning yuzasida ko‘p miqdorda koks hosil bo‘lib, katalizatorlarning ishlash davri kamayadi.

Vakuum gazoylni gidrokrekingga berishdan oldin gidrotozalash qilanadi, bunda vakuum gazoylning sifati yaxshilanadi, gidrokreking jarayonining samaradorligi ortadi.

Neftning qoldig‘ida ko‘p miqdorda oltingugurtli, azotli, kislorodli birikmalar, asfaltenlar, og‘ir metallorganik birikmalar mavjuddir. Bu qoldiqlardan yoqilg‘i olish uchun, uni gidrotozalash usuli bilan sifatini yaxshilash kerak.

Bu qoldiqlarni to‘g‘ridan-to‘g‘ri gidrotozalash bilan birga, boshqa usullar yordamida, ularning sifatini yaxshilanadi. Masalan, qoldiqni past

bosimda haydab, olingan vakuum gazoylini gidrotozalash qilinadi, so‘ngra uning qolgan qismi bilan aralashtirib yoqilg‘i sifatida ishlatiladi.

Yana bir usul: og‘ir qoldiqni kokslash qurilmalariga berib undan olingan gazoylni gidrotozalash qilib yoqilg‘i sifatida ishlatiladi.

Og‘ir qoldiq tarkibidagi asfaltenlar ajratib olinadi, keyin uni gidrotozalash qilib so‘ngra ishlatiladi.

Gidrotozalash jarayonida metall tuzlari katalizatorning yuzasiga o‘tiradi. Regeneratsiya vaqtida metall oksidiga aylanib katalizatorning yuzasida qoladi va uning aktiv markazlarini berkitadi, natijada katalizator ishlash qobiliyatini yo‘qotadi. Shu sabali, ba’zi olimlar og‘ir qoldiqni birinchi navbatda metall birikmalaridan tozalab, so‘ngra gidrotozalashga berishni lozim deb hisoblaydi.

Gidrotozalash katalizatorlarining regeneratsiyasi. Gidrotozalash qurilmalariga yangi katalizatorlar solinganda jarayonning harorati 330 ^{0}C dan boshlanadi. Vaqt o‘tishi bilan katalizatorlarning yuzasiga asta-sekin koks o‘tira boshlaydi, shuning hisobiga, katalizatorlarning ish mezoni pasayadi. Mahsulotda oltingugurtning miqdori ko‘payib boradi. Mahsulot sifatining bir xilda bo‘lishining ta`minlash uchun harorat 380 – 400^{0}C gacha ko‘tariladi. So‘ngra jarayonni to‘xtatib, katalizator regeneratsiya qilinadi. Gidrotozalash jarayonida harorat 400^{0}C dan yuqoriga ko‘tarilmaydi, sababi, parchalanish reaksiyalari kuchayib ketishi mumkin. Katalizatorni yuzasidagi koks yondirilgandan keyin jarayon yana odatdagidek 330 ^{0}C dan boshlab ishlay boshlaydi.

Katalizatorning ishlash davri dizel yoqilg‘isini tozalash vaqtida 1 yilni tashkil etadi. Katalizator 2–3 yil ishlaydi, so‘ngra aktiv komponentlarini ajratib olish uchun maxsus korxonalarga yuboriladi. O‘rniga yangi katalizator solinadi.

Katalizatorlar ishlash jarayonida ularning yuzasiga kokssimon moddalar: oltingugurtli; azotli birikmalar, smola va metall birikmalari o‘tiradi. Bu uning ishlash qobiliyatini vaqtincha pasaytiradi. Katalizatorning ishlash qobiliyatini qayta tiklash uchun regeneratsiya qilinadi.

Katalizatorni ishlash davri ko‘p omillarga va, asosan, ishlanadigan xomashyoning sifatiga bog‘liqdir. Odatda, o‘tirgan koksning miqdori 7–10% ni tashkil etadi.

Gidrotozalash katalizatorlarining regeneratsiyasi ikki xil usulda olib boriladi.

Birinchi usulda katalizator zonasiga 450^0 C gacha isitilgan inert gazi – azotga, oz miqdorda havo kislorodi qo‘shib beriladi. Birinchi davrda

kislorodning miqdorini 0,5% va oxirgi davrda 2% gacha yetkazish mumkin. Regeneratsiya vaqtida bosim 4–5MPa, eng yuqori harorat 550 ^{0}C ga teng. Regeneratsiya 100–120 soat davom etadi.

Ikkinchi usulda reaktorga suv bug‘i va havo beriladi. Bu jarayon atmosfera bosimida olib boriladi. 1m^3 katalizatorni regenerasiya qilish uchun 350–900 m^3 suv bug‘i sarflanadi.

Jarayonning asosiy ko‘rsatkichlari kelayotgan xomashyoga bog‘liq. Riforminga beriladigan benzin tarkibidagi oltingugurtni platina katalizatoriga berishdan ilgari 0,003% gacha, agar platina-reniy katalizotori bo‘lsa ,oltingugurtni 0,001% gacha tozalash zarur. Kerosinning tarkibidagi merkaptanni 0,005% dizel yoqilg‘isining tarkibidagini oltingugurti esa 0,2 % .gacha tozalash kerak. Shu talablarga ko‘ra gidrotozalash jarayonining asosiy ko‘rsatkichlari belgilanadi.

Gidrotozalash jarayonining ahamiyati. Keyingi paytlarda umumiy balansda tarkibida oltingugurt va azot birikmalari ko‘p bo‘lgan neftlarni qazib olinishining ko‘payishi va shuning bilan birga, neftdan olinayotgan mahsulotlarning sifatiga qattiq talab qo‘yilishi munosabati bilan va havo flotida reaktiv texnikalarning joriy qilinishi gidrotozalash jarayonining rivojlantirishni taqozo qildi.

Termik va katalitik kreking jarayonlarida reaksiya zonasiga tashqaridan vodorod berilmaydi. Gidrokreking jarayonida esa tashqaridan vodorod berilgani uchun yengil va o‘rta fraksiyalar ko‘p hosil bo‘ladi.

13.4. Gidrokreking

Hozirgi vaqtda yoqilg‘i - yoqilg‘i sxemasi bilan ishlaydigan zavodlarda, neftni 350°C dan yuqorida qaynaydigan fraksiyasini katalizator va harorat ta'sirida yengil fraksiyalarga aylantiriladi. Bu jarayon katalitik kreking deb ataladi.

Keyingi vaqtda bu jarayonni vodorod bosimi ostida maxsus katalizatorlar ishtirokida olib boriladigan bo‘ldi. Bu yangi jarayon gidrokreking deb ataladi. Jarayon yuqori bosim ostida 7 – 20 MPa, 350 –425°C haroratda olib boriladi.

Gidrokreking jarayonida neft distillyatlaridan ma'lum katalizator ishtirokida, vodorodning yuqori parsial bosimi ostida, katalitik o‘zgartirishlar natijasida keng assortimentdagi neft mahsulotlari olinadi.

Gidrokreking jarayonida uglevodorodlarning asosiy o‘zgarishi katalizatorning gidrirlash va kislotali xossalariga bog‘liq bo‘lib,

unda har xil xossa va tarkibga ega bo‘lgan katalizatorlar ishlatiladi. Gidrokreking jarayonida ishlatiladigan katalizatorlar yuqori gidrirlash va qisman kislotali faollikka yoki past gidrirlash va yuqori kislotali xossaga ega bo‘lishi mumkin.

Jarayonda vodorodning sarf bo‘lishi va jarayonning sharoitiga qarab, gidrokreking qilinadigan xomashyodan benzin, dizel yoqilg‘isining chiqish miqdorini ko‘paytirish mumkin.

Neftni qayta ishlashda riforming jarayonining qurilmalarini ko‘payishi natijasida vodorodning miqdori ko‘paydi. Shuning asosida gidrokreking jarayonning quvvati tezlik bilan oshdi.

Alkanlarning parchalanishi. Gidrokrekingda alkanlar avval parchalanib to‘yinmagan kichik uglevodorod molekulalari va izomerlangan molekulalarini hosil qiladi, so‘ngra vodorod bilan to‘yinish sodir bo‘ladi. Termodinamik qonunlarga muvofiq alkandan metan uzilib chiqishi mumkim.

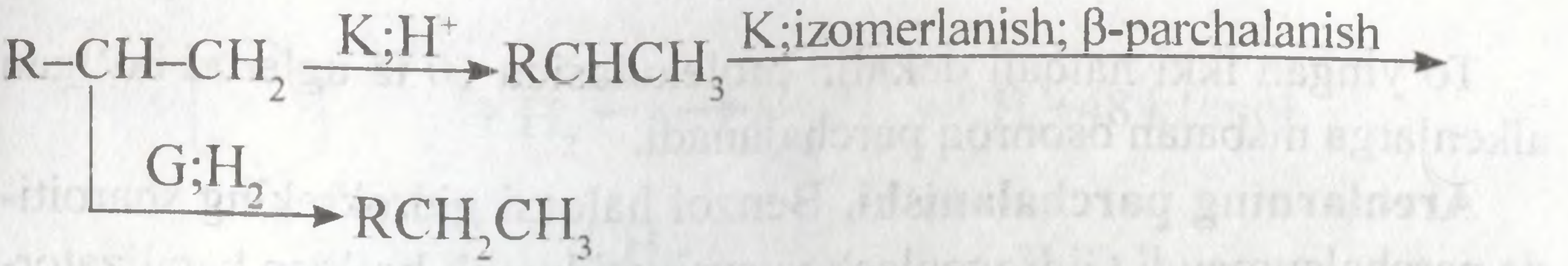
Lekin gidrokreking jarayonida katalizatorlarning xususiyatiga qarab metandan og‘irroq uglevodorodlar hosil bo‘ladi. Umuman gidrokreking reaksiyasini katalitik kreking va gidrogenlash reaksiyalarining yig‘indisi deb qabul qilsak bo‘ladi.

Gidrokreking ikki funksiyali katalizatorlar ishtirokida bir necha bosqichda boradi. Dastlab katalizatorning gidrogenlash – degidrogenlash faol markazlarida alkanlar degidrogenlanib, alken hosil bo‘ladi (oz miqdorda). Keyin alkenlar katalizatorning kislota faol markazida karbkationga o‘tadi va karbkationlar zanjirli karbkation mexanizmi bo‘yicha alkanlarni parchalaydi:

$$C_nH_{2n+2} + H_2 \xrightarrow{\text{Gidrirlash}} C_mH_{2m+2} + C_{n-m}H_{2(n-m)+2}$$

Bu reaksiyalar gidrokreking sharoitida tez va ko‘p bo‘ladi. Shu sababli gidrokreking vaqtida ko‘proq yengil mahsulotlar hosil bo‘ladi. Polimerlanish va zichlanish reaksiyalari deyarli sodir bo‘lmaydi. Reaksiya zonasida yetarli miqdorda vodorod aylanib turadi.

Alkenlarning parchalanishi. Alkenlar katalizatorlarning kislotali markazlarida karbkationga o‘tib; izomerlanishi mumkin va *β - qoidasiga* muvofiq parchalanadi:



bunda:

K–katalizatorning kislotali markazi; G – gidrirlash va degidrirlash faol markazi.

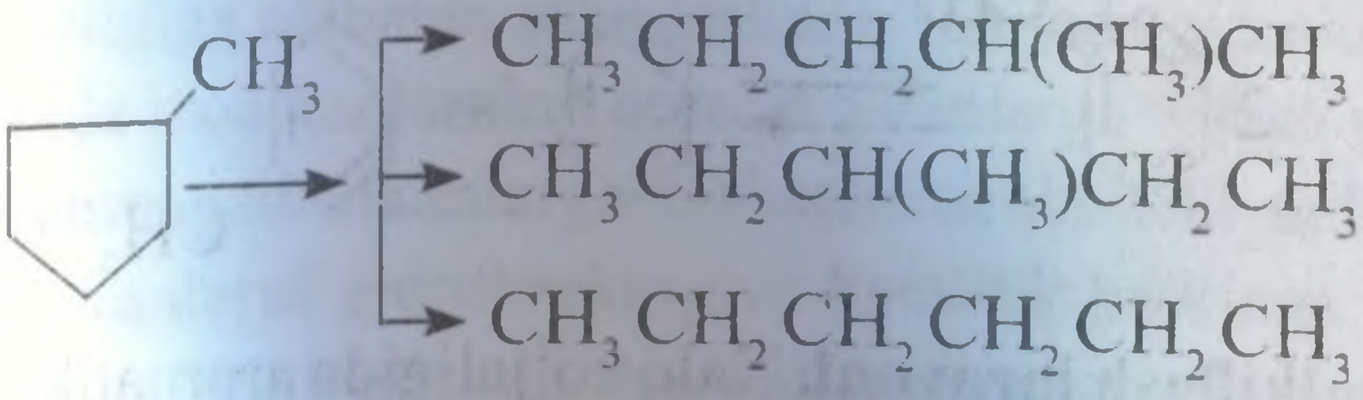
β–qoidasi — molekuladagi energiyasi eng kam C–C bog'idan elektronning ajralib chiqishi parchalanish yoki nurlanish deyiladi. Bunda karbkation hosil bo'ladi:

$$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,\overset{+}{C}H_2 \qquad -92\text{kJ/mol}$$

Shu bilan bir vaqtda parchalangan bo'laklar va oldingi alkenlar vodorod bilan to'yinadi. Agarda katalizatorning kislota xususiyati yuqori bo'lsa, quyi molekulali va izomerlangan uglevodorodlar ko'proq hosil bo'ladi, aksincha kislota xususiyati pastroq bo'lsa, parchalanish reaksiyasi kamroq bo'lib, asosan, yuqori molekulali alkanlar hosil bo'ladi.

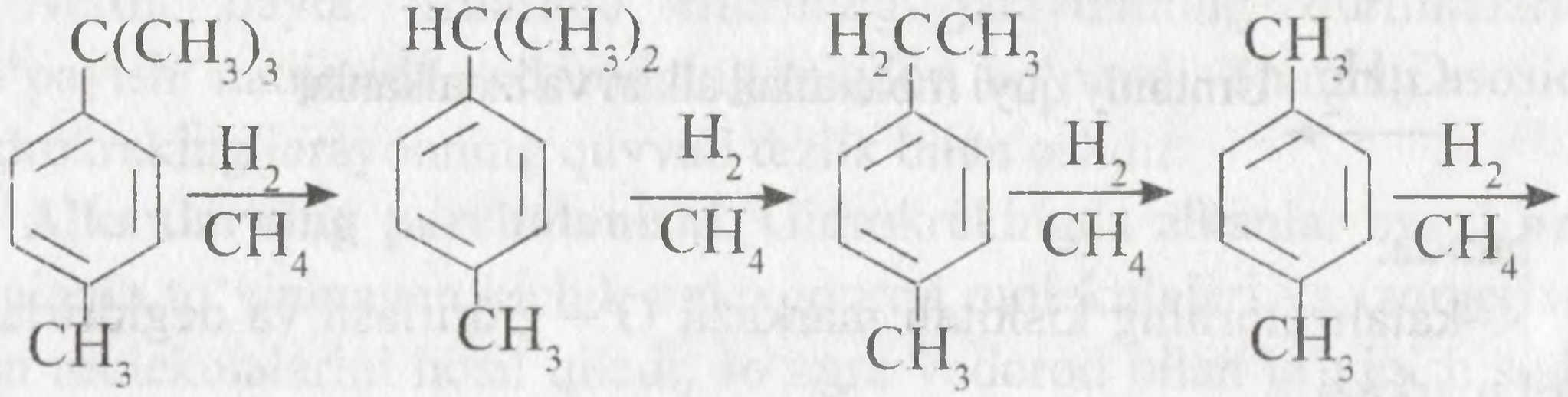
Sikloalkanlarning parchalanishi. Gidrokrekingda sikloalkanlar alyumoplatina katalizatorlari ishtirokida 260°Cda, 2,0 MPa bosimda to'g'ri kelgan bog'laridan uzilib, vodorod bilan to'yinadi.:

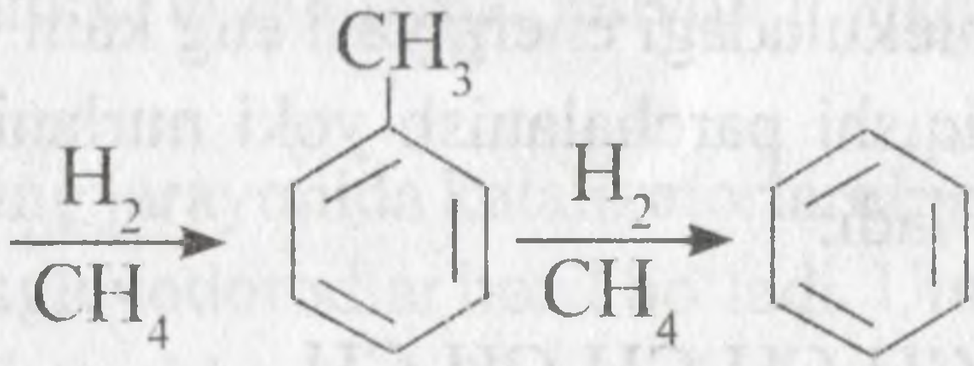


Kislota xususiyatiga ega bo'lgan katalizatorlarda halqaning ochishi kam sodir bo'ladi.

To‘yingan ikki halqali dekalin molekulasida 10 ta uglerod bo‘lgan alkenlarga nisbatan osonroq parchalanadi.

Arenlarning parchalanishi. Benzol halqasi gidrokreking sharoitida parchalanmaydi.Gidrogenlash xususiyati kuchli bo‘lgan katalizatorlarda alkil–benzollar dealkillanib, bunda bosqichma - bosqich metan ajralib chiqadi:

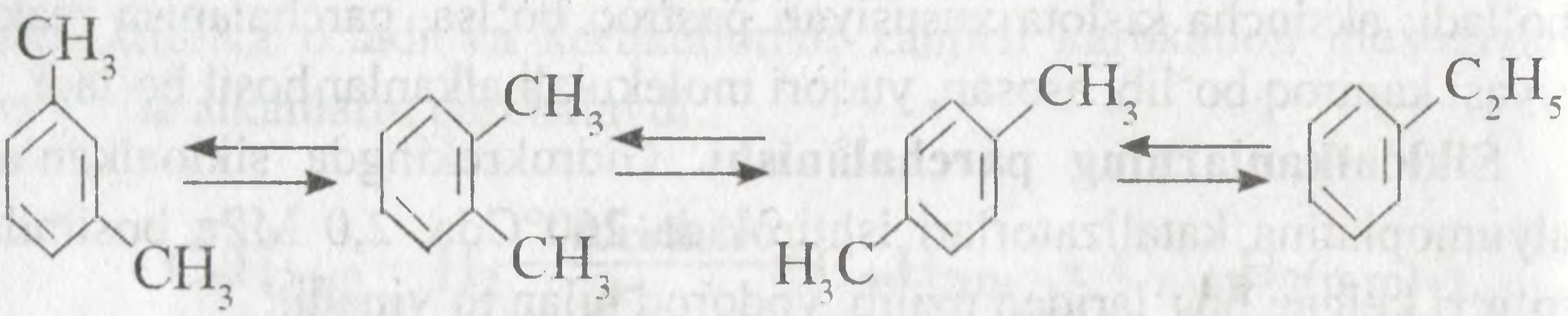


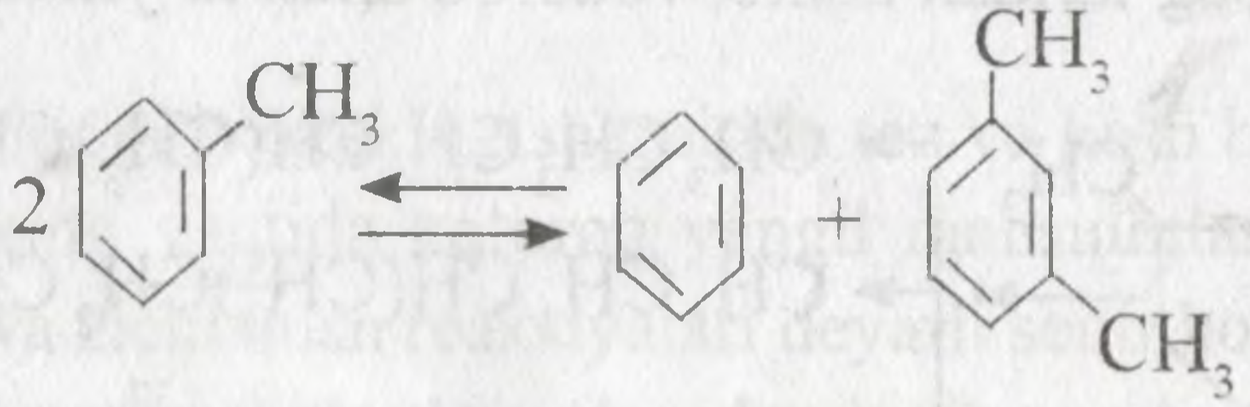


Oxirgi metil guruhi qiyinroq ajraladi.

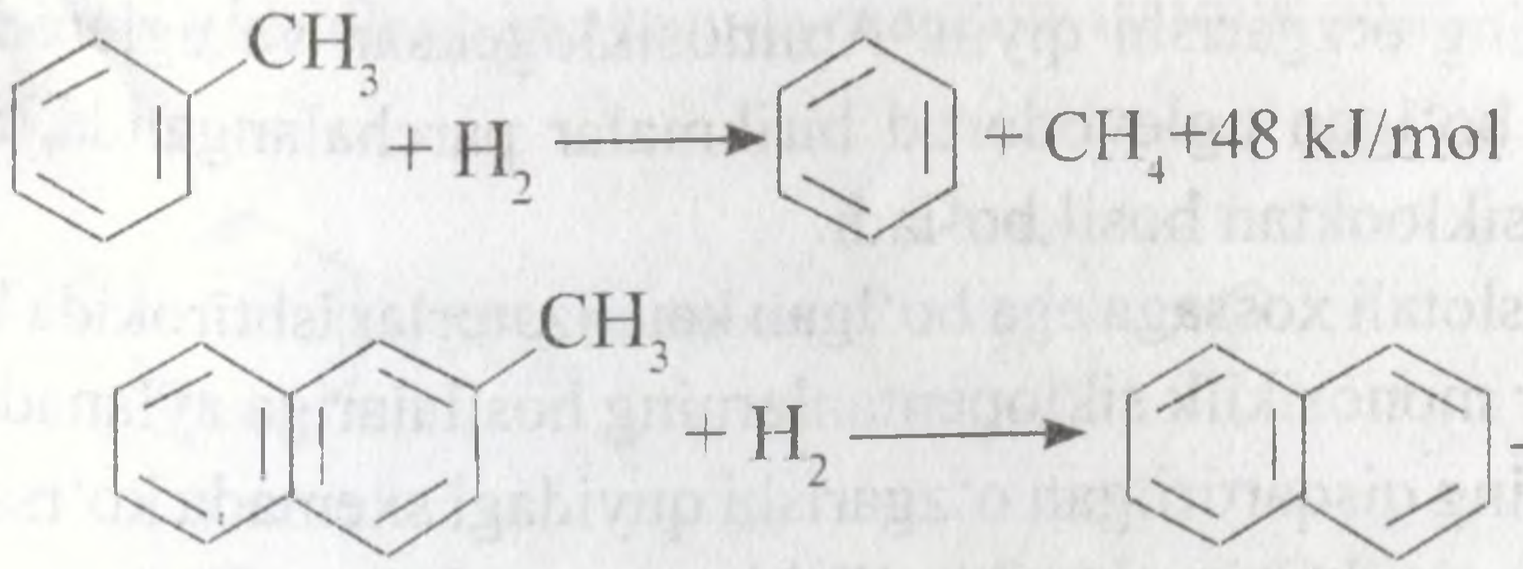
Ko‘p halqali arenlar birin ketin halqalari to‘yinib halqa ochilaveradi.

Kislota xususiyatiga ega bo‘lgan katalizatorlarda, asosan, benzol halqasining metil guruhlari o‘z joylarini o‘zgartirib izomerlanadi:





Gidrodealkillash jarayoni. Xalq xo‘jaligida aromatik uglevodorodlardan eng ko‘p ishlatiladigani benzol va naftalinlar. Ularni neftni qayta ishlash mahsulotlaridan ajratib olinadi. Bundan tashqari, ularning gomologlarini gidrodealkillab ham olinadi:



Bu jarayonda arenlar gidrogenizatsiya bo‘lmasligi uchun haroratni 540°Cda va katalizatorning sirtiga koks o‘tirmasligi uchun 7 – 8 MPa-bosimda olib boriladi. Jarayon katalizatorlar va vodorod ishtirokida olib boriladi. Katalizatorlarning asosi – alyuminiy oksidiga Co, Ni, Mo oksidlari shimdirilgan bo‘ladi. Katalizatorning asosini kislota xususiyatini kamaytirish uchun unga oz miqdorda ishqoriy metall oksidlari beriladi, natijada katalizatorning sirtiga koks o‘tirishi kamayadi.

Molekulasida uchta uglerod atomidan kam bo‘lgan gazlarning hosil bo‘lishi, kuchli endotermik reaksiya bo‘lganligi uchun gidrokreking sharoitida metan va etan gazlari hosil bo‘lmaydi.

Yuqori kislotali va mo‘tadil gidridlash faoligiga ega bo‘lgan katalizatorlarda karbonkationlarning to‘yinishi, tarkibida uglerod atomlari ko‘p bo‘lgan uglevodning parchalanish darajasi yuqori ko‘rsatkichda bo‘lmaydi. Shuning uchun reaksiya natijasida izobutan chiqishi ko‘payib alkanlarni izomeri bir muncha past darajada hosil bo‘ladi. Molekulasida uglerod atomlaring ko‘p bo‘lgan karbokationlarni izomerlanishi osha boradi.

Yuqori gidridlash xususiyatiga ega bo‘lgan katalizatorlarda karbokationlarning to‘yinishi kuchli bo‘lib, natijada molekulasida ko‘p uglerod atomlari bo‘lgan alkanlar hosil bo‘ladi. Gidrokreking sharoitida izoalkanlarning normal alkanlarga nisbati uncha yuqori bo‘lmaydi.

Karbokationlarning izomerlanishi yuqori faollanish energiyasini talab qilinganligi uchun gidrokreking sharoitida haroratni ko‘tarish uning parchalanishi tezligiga nisbatan sekinlashadi. Natijada gidrokreking mahsulotlari tarkibida izoalkanlarning normal alkanlarga nisbati pasayadi.

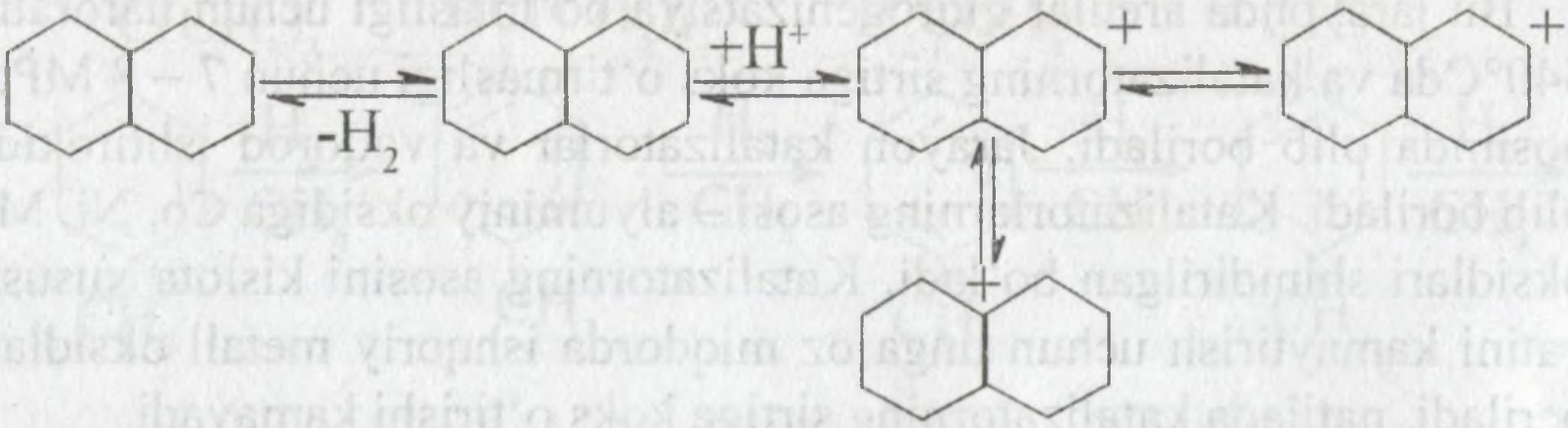
Tarmoqlanmagan alkanlarga nisbatan uchlamchi uglerod atomlari bo‘lgan izoalkanlarni gidrokreking va katalitik krekinga uchrash tezligi yuqori bo‘ladi.Sikloalkanlar ham alkanlarga o‘xshab, yuqori kislota xossasiga ega bo‘lgan katalizatorlar ta’siri natijasida gidrokreking sharoitida parchalanadi. Sikloalkanlarning halqasi mustahkam bo‘lganli-

gi uchun uning o‘zgarishi qiyin. Aminosiklogeksan va uglerod atomi undan ortiq bo‘lgan uglevodorod birikmalar parchalanganda, asosan, izobutan va siklooktan hosil bo‘ladi.

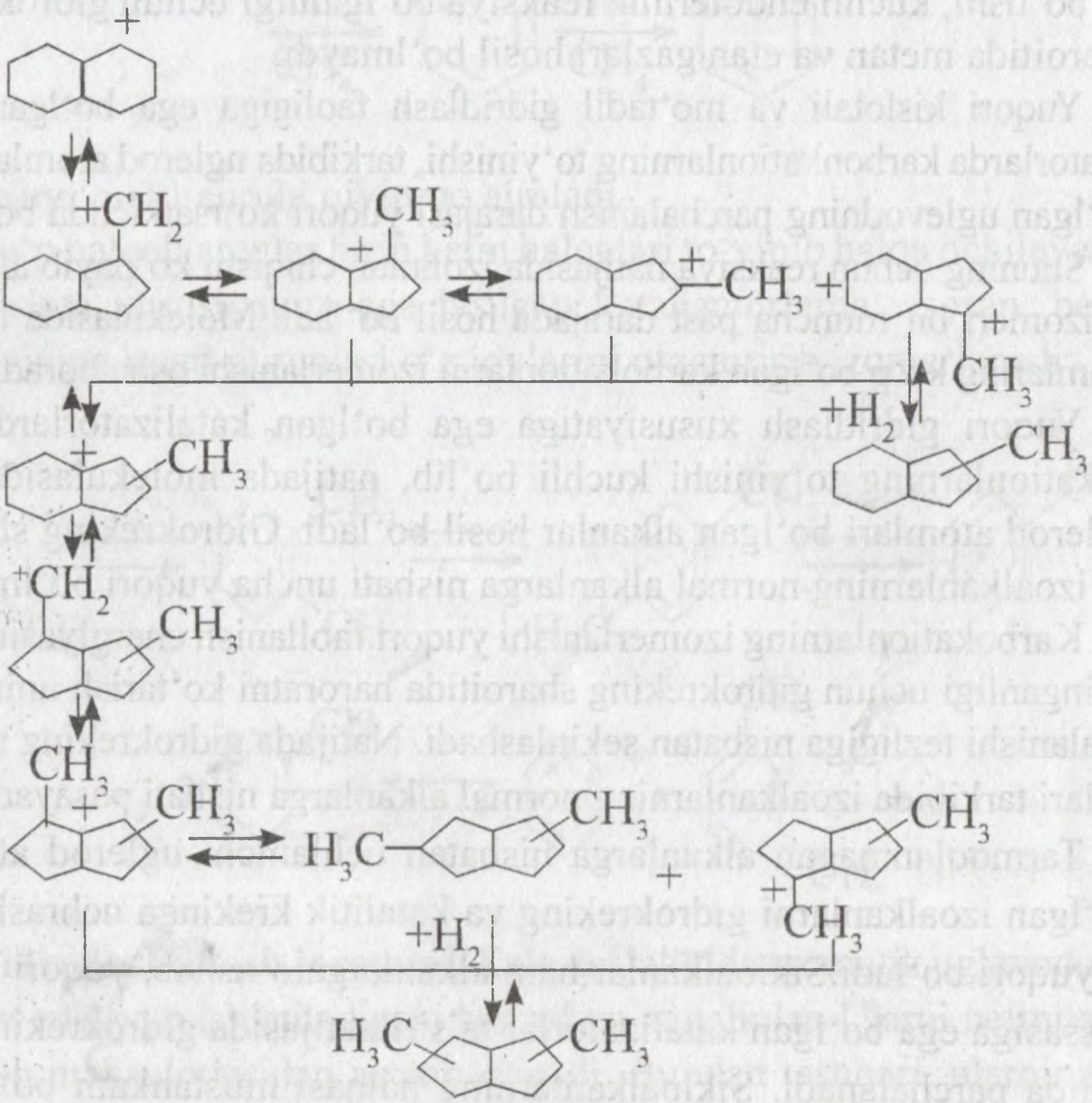
Yuqori kislotali xossaga ega bo‘lgan katalizatorlar ishtirokida bisiklik sikloalkanlar monosiklik siklopentanlarning hosilalariga aylanadi.

Dekalinning qisqartirilgan o‘zgarishi quyidagi sxemada ko‘rsatilgan:

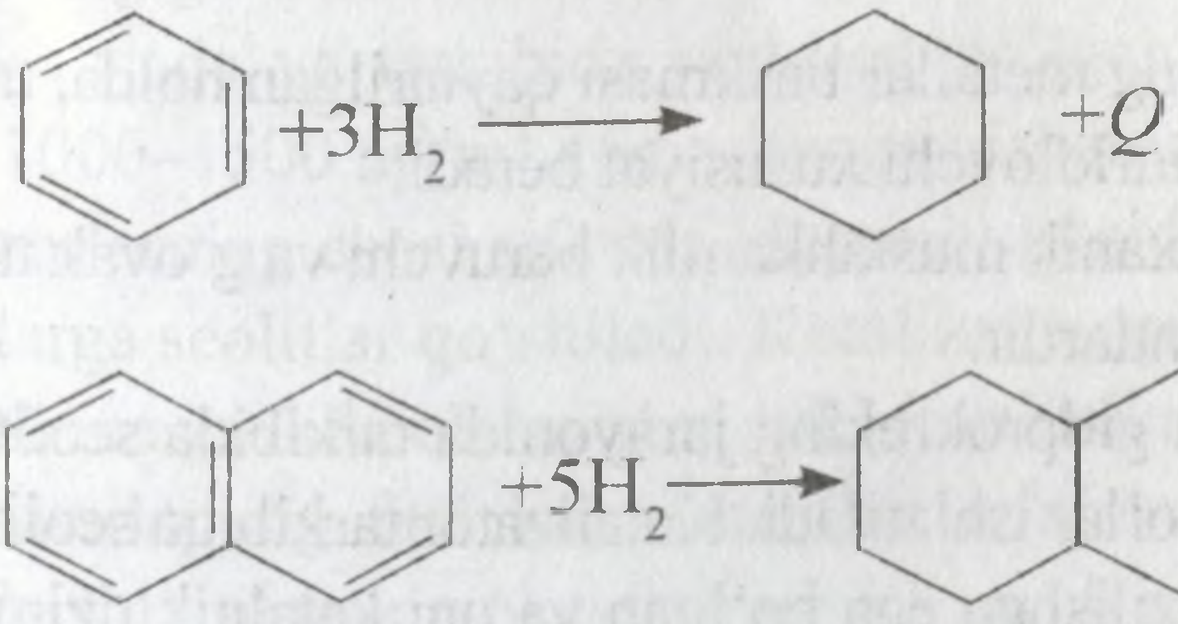
1) karbokationlarning hosil bo‘lishi:



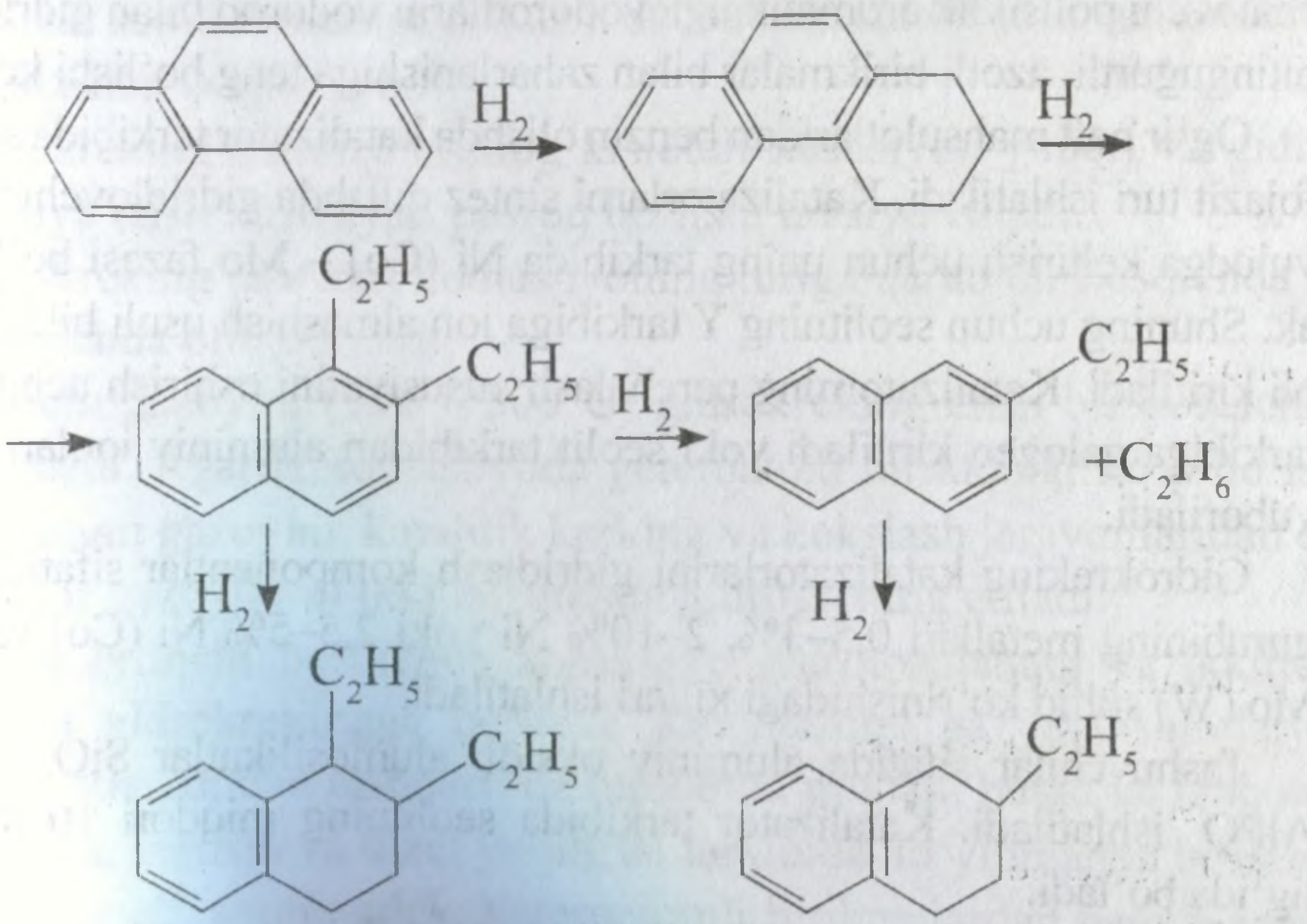
2) ionlarning izomerlanishi, keyinchalik barqarorlashuvi:



Arenlarni gidridlash jarayonida reaksiya issiqlik ajrab chiqishi bilan sodir bo‘ladi:



Termodinamik jihatdan polisiklik uglevodorodlarning gidridlanishi bosqichma-bosqich ketib gidridlangan halqa gidrogenolizga uchraydi va dealkillash reaksiyalari ketadi:



Gidrokreking jarayonlari katalizatorlari. Gidrokreking jarayonida yuqori sifatli motor va reaktiv yoqilg‘i, surkov moylari olish uchun gidridlash izomerlash, oltingugurtsizlovchi va parchalovchi faolligi yuqori bo‘lgan katalizatorlar ishlatiladi.

Gidrokreking katalizatorlari, asosan, quyidagi komponentlardan iborat:

1) katalizatorga kislotali xususiyat beruvchi amorf yoki alyumosilikat komponentlar bo‘lib, katalizator parchalovchi xossalarni ko‘rsatadi;

2) metall yoki uning metallar birikmasi qaytarilgan holda, u katalizatorga izomerlovchi va gidridlovchi xususiyat beradi;

3) bog‘lovchi, mexanik mustahkamlik beruvchi va g‘ovak tuzilishni hosil qiluvchi komponentlardir.

Sanoat miqyosida gidprokreking jarayonida tarkibida seolit bo‘lgan va oksinosulfid katalizatorlar ishlatiladi. Katalizator tarkibiga seolitning har xil kation formada va tuzilishga ega bo‘lgan va uni katalitik tizimga qo‘shish usullari bilan qo‘shib katalizatorning faolligi va tallabchanligini o‘zgartirish mumkin. Gidrokreking katalizatorlari polifunksional bo‘lib, gidridlash va parchalash xususiyatiga ega bo‘lishi kerak.

Benzinni gidrokreking qilish yo‘nalishi bo‘yicha katalizator yuqori parchalovchi polisiklik aromatik uglevodorodlarni vodorod bilan gidridlashi va oltingugurtli, azotli birikmalar bilan zaharlanishiga teng bo‘lishi kerak.

Og‘ir neft mahsulotlaridan benzin olishda katalizator tarkibida seolitning fojazit turi ishlatiladi. Katalizatorlarni sintez qilishda gidridlovchi xossasini vujudga keltirish uchun uning tarkibida Ni (Co) – Mo fazasi bo‘lishi kerak. Shuning uchun seolitning Y tarkibiga ion almashish usuli bilan Co yoki Ni kiritiladi. Katalizatorning parchalash xususiyatini oshirish uchun urning tarkibiga galogen kiritiladi yoki seolit tarkibidan aluminiy ionlari chiqarib yuboriladi.

Gidrokreking katalizatorlarini gidridlash komponentlar sifatida platina guruhining metallari 0,5–3%, 2–10% Ni yoki 2,5–5% Ni (Co) va 5–10% Mo (W) sulfid ko‘rinishidagi xillari ishlatiladi.

Tashuvchilar sifatida aluminiy oksidi, alumosilikatlar SiO_2, MgO va $AlPO_4$ ishlatiladi. Katalizator tarkibida seolitning miqdori 10–90% oralig‘ida bo‘ladi.

Gidrokreking jarayonida qo‘llaniladigan tarkibida metall seolit bo‘lgan katalizatorlar ishlatilganda, ular oldin yuqori haroratda qizdiriladi va vodorod ishtirokida qaytariladi. Tarkibida Mo yoki W bo‘lgan katalizatorlar, odatda, sulfidlanadi.

Og‘ir neft fraksiyalarini gidrokreking qilish va yuqori sifatli reaktiv hamda dizel yoqilg‘isi, yuqori qovushqoqlikka ega bo‘lgan va past haroratda qotuvchi moy olish uchun katalizatorning tarkibida CoO. MoO_3 0,1–5%. P va tarkibida bor (V) bo‘lgan seolit ishlatiladi.

Gidrokreking jarayonida ishlatiladigan xomashyoning xili va katalizatorning faolligiga qarab, harorat 400–450°C, bosim 4–7 MPa, hajmiy tezlik 0,5–1s^{-1} da va tarkibida vodorod bo‘lgan gaz aralashmasining aylanishi 1000–1500 m^3/m^3 xomashyoga nisbatda olib boriladi.

Katalizorlarning asosi sifatida aluminiy oksidi, alumosilikatlar ishlatiladi, ularga seolitlar qo‘shiladi. Katalizator asosini kislotali xossasini ko‘tarish maqsadida ularni xlor yoki ftor birikmalari bilan ishlanadi.

Katalizatorlarning faol komponentlari sifatida VIII guruh metallari (Co, Ni, Pt, Pd), ularning oksidlari va VI guruh metallarning ba’zilarini sulfidlari ishlatiladi. Katalizatorlarning faolligini oshirish maqsadida boshqa elementlar, shu jumladan, nodir-yer elementlarining oksidi qo‘shiladi. Katalizatorning asosini esa seolitlar tashkil qiladi.

Katalizatorlar reaktorga joylagandan so‘ng oltingugurt birikmalar bilan oksidlar sulfid formasiga o‘tkaziladi. Bu ham katalizatorni unumdorlik bilan ishlashini ta’minlaydi.

Gidrokreking katalizatorining kislotali xususiyati yuqori va gidrogenizatsiya etish xususiyati pasroq bo‘lishi tavsiya etiladi.

Gidrokreking jarayoni xomashyoning turiga qarab bir bosqichda va ikki bosqichda olib boriladi.

Vakuum gazoylni (350 – 500°C) gidrokreking etish bir bosqichda olib boriladi. Agarda xomashyoda geteroatom birikmalar ko‘p bo‘lsa, og‘ir vakuum gazoylni, katalitik kreking va kokslash jarayonlaridan olingan og‘ir gazoyllarni ikki bosqichda gidrokreking etiladi.

Bunda birinchi bosqichda xomashyo gidrotozalanadi va ikkinchi bosqichda gidrokrekingga beriladi. Jarayonning gaz mahsulotlarida metan va etan, undan tashqari oz miqdorda propan, butan va izobutan bor. Benzin, kerosin va dizel yoqilg'isi tarkibida to‘yinmagan birikmalar uchramaydi, shuningdek, geteroatomli birikmalardan ham tozalangan bo‘ladi.

Nazorat savollari

1.Gidrogenlash jarayoni asosini nimalar tashkil etadi?
2. Gidrotozalash jarayonlarini tushuntiring.
3. Gidrokeriking nima?
4.Arenlarning parchalanishini tushuntiring.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1.Ю.В.Поконова Нефть и нефтепродукты.Санкт-Петербург, "Профессионал", 2003.

2.С.Наметкин. Химия нефти. Изд-во АН СССР, 1995.

3.В.М.Потехин. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки, Москва,"Химия", 2005.

4.А.М.Магеррамов, Р.А.Ахмедова, Н.Ф.Ахмедова. Нефтехимия и нефтепереработка, Баку, "Бакы Университети", 2009,

5.А.И.Богомолов, А.А.Гайле, В.В.Громова и др. Химия нефти и газа, Санкт-Петербург, "Химия", 1995,

6. Н.Н.Лебедев. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, Москва, «Химия», 1988.

7. А.К.Мановян. Технология первичной переработки нефти и природного газа. –М.: «Химия», 2001,

9. И.Ю.Батуева, А.А.Гайле, Ю.В.Поконова и др. Химия нефти. –Л.: Химия, 1964.

10. Г.И. Фукс. Вязкость и пластичность нефтепродуктов, Москва, "Химия", 2003.

11. Р.З.Сафиева Физико-химия нефти, –М.: "Химия", 1988.

12. А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов. Начало органической химии. –М.: "Химия", 1969.

13. А.А.Петров, Х.В.Балаян, А.Г.Трощенко, Органическая химия, –М.: "Высшая школа" 1981.

14. В.В.Перекалин. С.А.Зонис. Органическая химия. –М.: "Просвещение". 1973.

15. А.Е.Чичибабин. Основные начало органической химии, М.: "Химия", 1963.

16. В.Ф.Травень. Органическая химия.– М.: "Академкнига", 2004, в 2-х томах.

17. О.Я.Нейланд. Органическая химия. –М.: «Высшая школа», 1990.

18. Г.Г.Вийе. Химия ацетиленовых соединений, –М.: “Химия”, 1973.

19. В.Н.Антонов, А.С.Лапидус. Производство ацетилена, –М.: “Химия”, 1970.

20. О.Н.Темкин, Г.К.Шестаков, Ю.А.Трегер Ацетилен Химия Механизмы реакций Технология. Под ред. О.Н.Темкина. М.: “Химия” 1991.

21. Ю.Ньюланд, Р.Фогт, Химия ацетилена, –М.: "Издатинлит". 1947.

22. Р.З.Магарил, Теоретическое основы химических процессов переработ-ки нефти, –Л.: "Химия", 1985.

23. Г.Н.Маслянский, Р.Н.Шапиро, Каталитический риформинг бензинов, –Л.: 1985.

24. Т.Н.Мухина, Н.Л.Барабанов, С.Э.Бабаш и др., Пиролиз углеводородного сырья, Москва, 1987.

25. НТ.Походенко, Б.И.Брондэ, Получение и обработка нефтяного кокса, Москва, 1986.

26. Азимов А.Г., Тожимухамедов Х.С., Ахмедов У. Ч., Нефть кимёси асослари, Тошкент, "Университет", 2013.

27. М.Я.Конь, Е.М.Зелькинд, В.Г.Шершун, Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность за рубежом, Москва, 1986.

28. А.А.Петров, Углеводороды нефти, Москва, "Наука", 1984.

29. Г.И.Биттрих, А.А.Гайм, Д.Лемпе и др., Разделение углеводородов с использованием селективных растворителей, Ленинград, 1987.

30. Н.И.Черножуков, Технология переработки нефти, Москва, "Химия", 1978.

31. Уильям Леффлер. Переработка нефти, Москва, “Олипм бизнес” 1999.

32. С.В.Адельсон, Т.П.Вишнякова, Я.М.Паушкин. Технология нефтехимического синтеза, Москва, "Химия", 1985.

33. В.Д.Рябов, Термические и каталитические превращения углеводородов и других соединений нефти, Москва, 1982.

34. Хамидов Б.Н., Фозилов С.Ф., Сайдахмедов Ш.М., Мавланов Б.А., Нефть ва газ кимёси, Тошкент, "Мухаррир", 2014.

MUNDARIJA

KIRISH.....3

I BOB. NEFT VA GAZNI QAYTA ISHLASH SANOATI HAQIDA UMUMIY MA`LUMOTLAR

1.1. Dunyodagi neft zaxirasi va konlari.....5
1.2. Dunyoadagi tabiiy gaz zaxirasi va konlari.....7
1.3. Respublikamizdagi neft va gazni qayta ishlash sanoat korxonalari. ularning rivojlanish bosqichlari.....9
1.4. Respublikamiz Mustaqilligidan keyin neft va gazni qayta ishlash sanoat korxonalari.....11
1.5. Neft va gaz zaxiralari, ularni qazib olish usullari.....16

II BOB. NEFT VA GAZNING UMUMIY XOSSALARI VA SINFLANISHI

2.1. Neft fraksiyalari.....18
2.2. Neftning kimyoviy va texnologik sinflanishi.....19

III BOB. NEFTNING PAYDO BO'LISHI HAQIDAGI NAZARIYALAR

3.1. Neft va gaz hosil bo'lishining noorganik gipotezalari.....29
3.2. Neft va gazning paydo bo'lishining organik nazariyasi.....32

IV BOB. NEFTNING FIZIK - KIMYOVIY XOSSALARI

4.1. Neft va neft mahsulotlarining zichligi.....35
4.2. Neftning molekulyar massasi.....37
4.3. Qovushqoqlik.....38
4.4. Chaqnash, alangalanish va o'z - o'zidan alangalanish harorati.....41
4.5. Neft va neft mahsulotlarining optik xususiyatlari.....43

V BOB. NEFT TARKIBINI KIMYOVIY VA FIZIK-KIMYOVIY USULLAR YORDAMIDA O'RGANISH

5.1. Neftni tarkibiy qismlarga ajratish va ularni o'rganish.....46
5.2. Haydash va rektifikatsiya usuli.....46
5.3. Azeotrop va ekstraktiv rektifikatsiya.....47
5.4. Azeotrop va ekstraktiv rektifikatsiya. ekstraksiya. absorbsiya.....48
5.5. Azeotropli rektifikatsiya.....51
5.6. Ekstraktiv rektifikatsiya va ektraksiya.....51
5.7. Absorbsiya va adsorbsiya usillari.....52
5.8. Kristallizatsiya usuli.....53
5.9. Kimyoviy usul.....55
5.10. Xromatografiya usuli.....56

VI BOB. NEFT VA NEFT GAZLARINING TARKIBIDAGI ALKANLAR

6.1. Tabiiy gaz va neft tarkibidagi alkanlar.....58
6.2. Alkanlarning xossalari.....62

VII BOB. NEFT TARKIBIDAGI SIKLOALKANLAR (NAFTEN UGLEVORODLAR

7.1. Sikloalkanlarning xossalari.....71
7.2. Katalizatorlar ishtirokidagi reaksiyalar.....73

VIII BOB. NEFTLARNING TARKIBIDAGI ARENLAR (AROMATIK UGLEVODORODLAR)

8.1. Neft va neft mahsulotlari tarkibidagi arenlar.....75
8.2. Arenlarning fizik xossalari.....76
8.3. Arenlarning kimyoviy xossalari.....77

IX BOB. NEFTNI QAYTA ISHLASHDA HOSIL BO'LADIGAN TO'YINMAGAN UGLEVODORODLAR

9.1. To'yinmagan uglevodorodlar haqida umumiy ma'lumotlar.....80
9.2. To'yinmagan uglevodorodlarning kimyoviy xossalari.....80
9.3. Alkadienlarning kimyoviy xossalari.....85
9.4. Alkinlarning kimyoviy xossalari.....86
9.5. To'yinmagan uglevodorodlarning sanoatda ishlatilishi.....89

X BOB. NEFTNING GETEROATOMLI BIRIKMALARI

10.1. Neftning oltingugurtli birikmalari.....91
10.2. Neftning azotli birikmalari.....94
10.3. Neftning kislorodli birikmalari.....95
10.4. Neftning mineral komponentlari.....97
10.5. Smolasimon-asfaltenli birikmalar.....98

XI BOB. KATALITIK JARAYONLAR (KATALIZ) VA KATALIZATORLAR TO'G'RISIDA UMUMIY MA'LUMOTLAR

11.1. Katalizatorning faolligi, stabilligi va selektivligi.....101
11.2. Gomogen kataliz.....106
11.3. Geterogen kataliz.....115
11.4. Katalizatorning faolligiga turli omillarning ta'siri.....117
11.5. Geterogen kataliz nazariyasi.....119

XII BOB. TERMOKATALITIK JARAYONLARDA UG-LEVODORODLARNING O'ZGARISHI

12.1. Katalitik kreking.....122
12.2. Katalitik kreking jarayonining asosiy omillari.....124
12.3. Katalitik riforming jarayonlari.....128
12.4. Katalitik riforming jarayonida uglevodorodlarning kimyoviy o'zgarishi....129
12.5. Jarayonning kimyoviy asoslari.....136

XIII. NEFTNI QAYTA ISHLASHDA GIDROGENLASH JARAYONLARI

13.1. Gidrogenlash reaksiyalarining termodinamikasi.....139
13.2. Gidrotozalash jarayonlari.....140
13.3. Gidrotozalash jarayonining sanoatda qo'llanilishi.....144
13.4. Gidrokreking.....147
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR.....156

Sadritdin Maxamatdinovich Turobjonov
Dilorom Xudayberdiyevna Mirxamitova
Vays Narzullayevich Jurayev
Suvonqul Erxonovich Nurmonov
Odil Egamberdiyevich Ziyadullayev

NEFT - GAZ KIMYOSI VA FIZIKASI

Oliy o'quv yurtlari uchun darslik

«TAFAKKUR BO'STONI» Toshkent 2014

Muharrir: **X.Po'latxo'jayev**
Rassom: **D.O'rinova**
Sahifalovchi: **Z. Shukurxo'jayev**
Musahhih: **B.Tuyoqov**

Nashriyot litsenziyasi AI № 190, 10.05.2011-y
Bosishga 11.10.2014-yilda ruxsat etildi.
Qog'oz bichimi 60×84 1/16. Nashr tabog'i 10,0. Shartli bosma taboq 10,5. Shartnoma 34/14. Adadi 300
Buyurtma №39-11

«TAFAKKUR BO'STONI» nashriyoti.
Toshkent sh. Yunusobod tumani, 9–13.

«TAFAKKUR BO'STONI» MCHJ bosmaxonasida chop etildi.
Toshkent sh. Chilonzor ko'chasi, 1-uy